

Chemische und morphologische Veränderungen von Zellstoffen während der Bleiche und deren Auswirkung auf die technologischen Eigenschaften

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Christian Schneider
aus Frankfurt/Main

Berichterstatter:	Prof. Dr. phil. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. M. Rehan
Tag der Einreichung:	12.09.2000
Tag der mündlichen Prüfung:	30.10.2000

Darmstadt 2000

D17

Lebenslauf

Persönliches

Name: Christian Schneider
Geboren: 02.10.1970 in Frankfurt/Main
Familienstand: Verheiratet

Ausbildung

1977-1982 Grundschule in Friedrichsdorf
1982-1991 Kaiserin-Friedrich-Gymnasium in Bad Homburg. Allgemeine Hochschulreife mit Note 2,7
07 / 1991-
06 / 1992 Wehrdienst als Sanitäter in Marburg
04 / 1992 Freistellung vom Wehrdienst und Beginn des Chemiestudiums an der TU-Darmstadt
04 / 1994 Abschluss des Diplom-Ingenieur-Vorexamens
02-07 / 1997 Diplomarbeit am Fraunhoferinstitut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung in Freising. Thema: Untersuchungen zur Variation des technologischen Eigenschaftsprofils von pflanzlichen Proteinen für industrielle Zwecke mittels chemischer Modifizierung.
07 / 1997 Abschluss des Diplom-Ingenieur-Hauptexamens
09 / 1997
10 / 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotionsarbeit bei Prof. Dr. phil. E. Gruber am Institut für Makromolekulare Chemie (Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe) der Technischen Universität Darmstadt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, Dezember 2000

Christian Schneider

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von September 1997 bis September 2000 durchgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber für die Ermöglichung und vortreffliche Unterstützung dieser Arbeit danken.

Herrn Dr. Schempp danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und seine wertvollen Ratschläge,

Des weiteren möchte ich mich bei Herr Trietsch für die Anfertigung einiger für die Durchführung der Arbeit wichtiger Analysen bedanken.

Allen Kollegen danke ich für viele Diskussionen und eine immer angenehme Arbeitsatmosphäre.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Frau Nicole, die immer ein großes Interesse an dieser Arbeit zeigten und mich während meiner gesamten Zeit in Darmstadt verständnisvoll und geduldig unterstützt haben.

1	<i>Einleitung und Zielsetzung</i>	1
2	<i>Theoretischer Teil</i>	3
2.1	Die Struktur der Cellulosefaser	3
2.1.1	Zusammensetzung	3
2.1.1.1	Cellulose	3
2.1.1.1.1	Molekulare Struktur der Cellulose	3
2.1.1.1.2	Übermolekulare Struktur der Cellulose	4
2.1.1.2	Polyosen	5
2.1.1.3	Lignin	8
2.1.2	Die Struktur der Zellwand	10
2.1.2.1	Komponentenverteilung	12
2.2	Eigenschaftsänderungen der Zellstoffe durch Trocknung	14
2.2.1	Änderung der mechanischen Eigenschaften	14
2.2.2	Postulierte Mechanismen zum Festigkeitsverlust von Papieren aus rezyklierten Faserstoffen	15
2.2.2.1	Modellvorstellungen zur Abnahme der Faserquellbarkeit	16
2.2.2.2	Andere zum Festigkeitsverlust führende Faktoren	17
2.2.2.3	Rolle des durch Cellulosefasern immobilisierten Wassers	18
2.2.2.4	Zusammenhang zwischen Faser-Faser-Bindung und Blattfestigkeit	21
2.2.3	Möglichkeiten zur Bestimmung des Verhornungseffektes	21
2.2.3.1	Flüssigkeitsaufnahmevermögen und Porenstruktur	22
2.3	Reaktionen der durchgeführten Bleichstufen	24
2.3.1	Sauerstoff-Stufe (O-Stufe)	24
2.3.2	Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoff-Stufe (EOP-Stufe)	29
2.3.3	Ozon-Stufe (Z-Stufe)	30
2.3.4	Chlordioxid-Stufe (D-Stufe)	33
2.3.5	Wasserstoffperoxid-Stufe (P-Stufe)	35

3	<i>Technologie der Bleiche</i>	36
3.1	Großtechnische Durchführung der Bleichstufen	36
3.1.1	Sauerstoff-Stufe	36
3.1.2	Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoff-Stufe	36
3.1.3	Ozonstufe	37
3.1.4	Chlordioxidstufe	37
3.1.5	Wasserstoffperoxid-Stufe	38
3.2	Eigene Untersuchungen	38
3.2.1	Durchführung der Bleichversuche	38
3.2.1.1	Sauerstoff-Stufe	39
3.2.1.2	Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoff-Stufe	39
3.2.1.3	Ozonstufe	40
3.2.1.4	Chlordioxidstufe	41
3.2.1.5	Wasserstoffperoxid-Stufe	41
4	<i>Diskussion der Ergebnisse</i>	42
4.1	Sauerstoff-Stufe	42
4.1.1	Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	42
4.1.1.1	Kappazahlen	42
4.1.1.2	Saure Gruppen	44
4.1.1.3	Alkalilöslichkeiten	45
4.1.1.4	Grenzviskositätszahlen	47
4.1.2	Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	49
4.1.2.1	Initiales Quellvermögen	49
4.1.2.1.1	Wasserrückhaltevermögen	49
4.1.2.1.2	Gebundenes Wasser	50
4.1.2.2	Quellung nach einmaliger Trocknung	52
4.1.2.2.1	Wasserrückhaltevermögen	52

4.1.2.2.2	Gebundenes Wasser	52
4.1.2.3	Einfluss auf die Verhornungsneigung	53
4.1.2.3.1	Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen	53
4.1.2.3.2	Bestimmung über das gebundene Wasser	54
4.1.2.4	Papiertechnische Untersuchungen	55
4.1.2.4.1	Reißlänge	55
4.1.2.4.2	Weiterreißarbeit	57
4.1.2.4.3	Streukoeffizient	57
4.1.2.4.4	Absorptionskoeffizient	58
4.1.2.4.5	Weißgrad	60
4.1.2.4.6	Opazität	61
4.1.3	Gesamtbetrachtung der Sauerstoff-Stufe	62
4.2	Ozon-Stufe	64
4.2.1	Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	64
4.2.1.1	Kappazahlen	64
4.2.1.2	Saure Gruppen	65
4.2.1.3	Alkalilöslichkeiten	65
4.2.1.4	Grenzviskositätszahlen	66
4.2.2	Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	67
4.2.2.1	Initiales Quellvermögen	67
4.2.2.1.1	Wasserrückhaltevermögen	67
4.2.2.1.2	Gebundenes Wasser	68
4.2.2.2	Quellung nach einmaliger Trocknung	69
4.2.2.2.1	Wasserrückhaltevermögen	69
4.2.2.2.2	Gebundenes Wasser	71
4.2.2.3	Einfluss auf die Verhornungsneigung	71
4.2.2.3.1	Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen	71
4.2.2.3.2	Bestimmung über das gebundene Wasser	71

4.2.2.4	Papiertechnische Untersuchungen	71
4.2.2.4.1	Reißlänge	71
4.2.2.4.2	Weiterreißarbeit	72
4.2.2.4.3	Streukoeffizient	73
4.2.2.4.4	Absorptionskoeffizient	73
4.2.2.4.5	Weißgrad	74
4.2.2.4.6	Opazität	75
4.2.3	Gesamtbetrachtung der Ozon-Stufe	75
4.3	Wasserstoffperoxid-Stufe TCF-Sequenz	76
4.3.1	Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	76
4.3.1.1	Kappazahlen	76
4.3.1.2	Saure Gruppen	76
4.3.1.3	Alkalilöslichkeiten	77
4.3.1.4	Grenzviskositätszahlen	78
4.3.2	Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	80
4.3.2.1	Initiales Quellvermögen	80
4.3.2.1.1	Wasserrückhaltevermögen	80
4.3.2.1.2	Gebundenes Wasser	81
4.3.2.2	Quellung nach einmaliger Trocknung	82
4.3.2.2.1	Wasserrückhaltevermögen	82
4.3.2.2.2	Gebundenes Wasser	83
4.3.2.3	Einfluss auf die Verhornungsneigung	85
4.3.2.3.1	Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen	85
4.3.2.3.2	Bestimmung über das gebundene Wasser	86
4.3.2.4	Papiertechnische Untersuchungen	87
4.3.2.4.1	Reißlänge	87
4.3.2.4.2	Weiterreißarbeit	88
4.3.2.4.3	Absorptionskoeffizient	88

4.3.2.4.4	Streukoeffizient	89
4.3.2.4.5	Weißgrad	89
4.3.2.4.6	Opazität	90
4.3.3	Gesamtbetrachtung der Peroxid-Stufe TCF-Sequenz	90
4.4	EOP-Stufe	91
4.4.1	Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	91
4.4.1.1	Kappazahlen	91
4.4.1.2	Saure Gruppen	94
4.4.1.3	Alkalilöslichkeiten	96
4.4.1.4	Grenzviskositätszahlen	97
4.4.2	Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	99
4.4.2.1	Initiales Quellvermögen	99
4.4.2.1.1	Wasserrückhaltevermögen	99
4.4.2.1.2	Gebundenes Wasser	100
4.4.2.2	Quellung nach einmaliger Trocknung	100
4.4.2.2.1	Wasserrückhaltevermögen	100
4.4.2.2.2	Gebundenes Wasser	101
4.4.2.3	Einfluss auf die Verhornungsneigung	101
4.4.2.3.1	Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen	101
4.4.2.3.2	Bestimmung über das gebundene Wasser	102
4.4.2.4	Papiertechnische Untersuchungen	103
4.4.2.4.1	Reißlänge	103
4.4.2.4.2	Weiterreißarbeit	105
4.4.2.4.3	Streukoeffizient	106
4.4.2.4.4	Absorptionskoeffizient	107
4.4.2.4.5	Weißgrad	109
4.4.2.4.6	Opazität	109
4.4.3	Gesamtbetrachtung der EOP-Stufe	110

4.5	Chlordioxid-Stufe	112
4.5.1	Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	112
4.5.1.1	Kappazahlen	112
4.5.1.2	Saure Gruppen	113
4.5.1.3	Alkalilöslichkeiten	114
4.5.1.4	Grenzviskositätszahlen	114
4.5.2	Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	115
4.5.2.1	Initiales Quellvermögen	115
4.5.2.1.1	Wasserrückhaltevermögen	115
4.5.2.1.2	Gebundenes Wasser	117
4.5.2.2	Quellung nach einmaliger Trocknung	118
4.5.2.2.1	Wasserrückhaltevermögen	118
4.5.2.2.2	Gebundenes Wasser	119
4.5.2.3	Einfluss auf die Verhornungsneigung	121
4.5.2.3.1	Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen	121
4.5.2.3.2	Bestimmung über das gebundene Wasser	122
4.5.2.4	Papiertechnische Untersuchungen	123
4.5.2.4.1	Reißlänge	123
4.5.2.4.2	Weiterreißarbeit	123
4.5.2.4.3	Streukoeffizient	124
4.5.2.4.4	Absorptionskoeffizient	124
4.5.2.4.5	Weißgrad	125
4.5.2.4.6	Opazität	125
4.5.3	Gesamtbetrachtung der Chlordioxid-Stufe	125
4.6	Wasserstoffperoxid-Stufe ECF-Sequenz	126
4.6.1	Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	126
4.6.1.1	Kappazahlen	126
4.6.1.2	Saure Gruppen	128

4.6.1.3	Alkalilöslichkeiten	129
4.6.1.4	Grenzviskositätszahlen	130
4.6.2	Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	131
4.6.2.1	Initiales Quellvermögen	131
4.6.2.1.1	Wasserrückhaltevermögen	131
4.6.2.1.2	Gebundenes Wasser	132
4.6.2.2	Quellung nach einmaliger Trocknung	133
4.6.2.2.1	Wasserrückhaltevermögen	133
4.6.2.2.2	Gebundenes Wasser	134
4.6.2.3	Einfluss auf die Verhornungsneigung	135
4.6.2.3.1	Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen	135
4.6.2.3.2	Bestimmung über das gebundene Wasser	136
4.6.2.4	Papiertechnische Untersuchungen	137
4.6.2.4.1	Reißlänge	137
4.6.2.4.2	Weiterreißarbeit	137
4.6.2.4.3	Absorptionskoeffizient	138
4.6.2.4.4	Streukoeffizient	138
4.6.2.4.5	Weißgrad	140
4.6.2.4.6	Opazität	141
4.6.3	Gesamtbetrachtung der Peroxid-Stufe innerhalb der ECF-Sequenz	141
4.7	Vergleich der Sequenzen	143
4.7.1	Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	143
4.7.1.1	Saure Gruppen	143
4.7.1.2	Alkalilöslichkeiten	144
4.7.1.3	Grenzviskositätszahlen	145
4.7.2	Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe	146
4.7.2.1.1	Wasserrückhaltevermögen	146
4.7.2.1.2	Gebundenes Wasser	148

4.7.2.2	Papiertechnische Untersuchungen	150
4.7.2.2.1	Reißlänge	150
4.7.2.2.2	Weiterreißarbeit	150
4.7.2.2.3	Absorptionskoeffizient	151
4.7.2.2.4	Streukoeffizient	152
4.7.2.2.5	Weißgrad	153
4.7.2.2.6	Opazität	154
4.7.2.2.7	Gesamtbetrachtung	155
5	<i>Experimenteller Teil</i>	156
5.1	Verwendete Substanzen	156
5.1.1	Zellstoff	156
5.1.2	Chemikalien	156
5.1.3	Herstellung des Ozons	156
5.1.4	Herstellung der Chlordioxidlösung	156
5.2	Durchführung der Zellstoffbleiche	157
5.2.1	O- und EOP-Stufe	157
5.2.2	Z-Stufe	159
5.2.3	D-Stufe	159
5.2.4	P-Stufe	160
5.3	Bestimmung der Fasereigenschaften	160
5.3.1	Bestimmung der Kappazahl	160
5.3.2	Kolorimetrische Bestimmung der Carboxylgruppen	161
5.3.3	Bestimmung der Alkalilöslichkeit (R_{18})	162
5.3.4	Bestimmung der Grenzviskositätszahl	162
5.3.5	Messung des Wasserrückhaltevermögens	162
5.3.6	Bestimmung des gebundenen Wassers	162
5.3.7	Trocknungsbedingungen	163

5.3.8	Messung der Faserlängenverteilung	163
5.4	Mahlung der Zellstoffe und Herstellung der Laborblätter	164
5.5	Bestimmung der papiertechnischen Eigenschaften	164
5.5.1	Messung der Rohdichte	164
5.5.2	Messung der mechanischen Eigenschaften	164
5.5.3	Messung der optischen Eigenschaften	164
6	<i>Zusammenfassung</i>	165
7	<i>Literatur</i>	168

<i>Abkürzung</i>	<i>Bezeichnung</i>
AHG	Anhydroglucose
AOX	An Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen
DP	Degree of polymerisation
DSC	differential scanning calorimetry
D-Stufe	Chlordioxid-Stufe
ECF	Elementerchlorfrei
EOP-Stufe	Peroxidverstärkte Sauerstoff-Stufe
FiSi	Fichtesulfitzellstoff
GVZ	Grenzviskositätszahl
ISO	International standard organisation
KI	Kristallinitätsindex
LOPD	Level-off DP
O-Stufe	Sauerstoff-Stufe
SET	Solute exclusion technique
SR	Schopper-Riegler
TCF	Totalchlorfrei
W_f	Freezing water
W_{nf}	Non freezing water
W_{nf} „feucht“	Non freezing water initialfeuchter Proben
W_{nf} „trocken“	Non freezing water der getrockneten Probe
WRV	Wasserrückhaltevermögen
WRV „feucht“	Wasserrückhaltevermögen initialfeuchter Proben
WRV „trocken“	Wasserrückhaltevermögen der getrockneten Probe
Z-Stufe	Ozon-Stufe

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Zellstofffasern sind der wichtigste Bestandteil des Papiers und die Qualität des Endproduktes wird durch ihre Eigenschaften maßgeblich mitbestimmt. Die einzelnen Eigenschaften hängen dabei von einer Reihe von Faktoren ab, die sich zum Teil überlagern. Nach Jayme¹ kann man diese Einflussfaktoren in morphologische, chemische, physiko-chemische und physikalische Gruppen einteilen. Diese einzelnen Gruppen sind jedoch eng mit der Feinstruktur oder Topochemie der Faser verbunden. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht über die Einflussfaktoren der Faser auf die Papiereigenschaften.

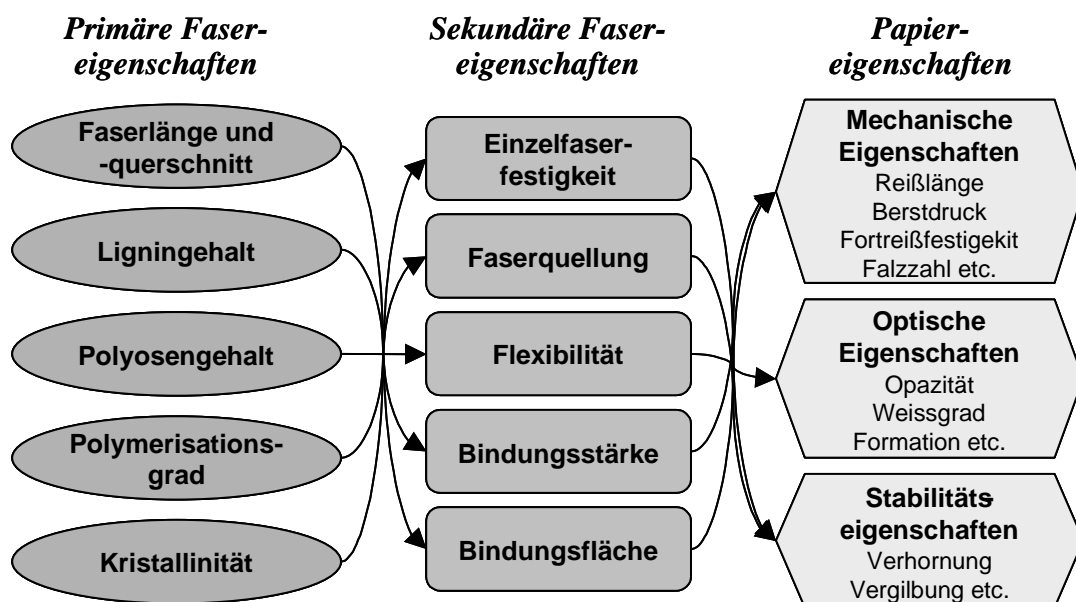


Abbildung 1: Einfluss der Fasereigenschaften auf die Papiereigenschaften

Die erzielbaren Fasereigenschaften hängen zum Großteil von der Holzart ab². Allerdings haben auch Aufschluss, Bleiche und Mahlung einen entscheidenden Einfluss auf die Veränderung dieser Eigenschaften. Besonders die Bleichtechnologie hat in den letzten Jahren viele Veränderungen durch die Umstellung auf elementarchlorfrei (ECF) und total chlorfrei gebleichten (TCF) Zellstoff erfahren. Diese Zellstoffe besitzen andere Fasereigenschaften als klassisch gebleichte Zellstoffe. Die Auswirkungen der Fasereigenschaften auf die Papiereigenschaften sind aus einer Reihe von Gründen sehr wichtig. So ist z.B. der Zellstoff die teuerste Komponente bei der Papierherstellung und Papierfabriken sind daran interessiert, den Zellstoffanteil zu Gunsten von Halbstoff oder Füllstoff zu verringern, um so Kosten zu sparen. Auch die gestiegenen Ansprüche an die Bedruckbarkeit erfordern je nach Druckverfahren besondere Papierqualitäten und nicht zuletzt sollte die Recyclingfähigkeit der Fasern aufgrund der weiter steigenden

Altpapiereinsatzquoten schon bei der Zellstoffherstellung mit berücksichtigt werden.

Ziel dieser Arbeit war es, durch systematische Untersuchungen die für die technischen Eigenschaften relevanten Veränderungen von Sulfitzellstofffasern innerhalb verschiedener Bleichstufen zu erfassen. Berücksichtigt werden sollten dabei je eine dreistufige ECF- und TCF-Sequenz. Tabelle 1 zeigt die durchgeführten Bleichstufen.

Tabelle 1: Durchgeführte Bleichsequenzen

TCF-Sequenz	ECF-Sequenz
O – Z – P	EOP – D – P

Bezeichnung der Bleichstufen:

- O: Sauerstoff-Stufe
- Z: Ozon-Stufe
- P: Wasserstoffperoxid-Stufe
- EOP: Peroxidverstärkte Sauerstoff-Stufe
- D: Chlordioxid-Stufe

Durch die erhaltenen Ergebnisse und die daraus abzuleitenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sollen die einzelnen Bleichstufen in Bezug auf die optischen und mechanischen Eigenschaften sowie die Verhornungsneigung verglichen werden und so Möglichkeiten zur Optimierung der jeweiligen Bleichstufen gefunden werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Struktur der Cellulosefaser

2.1.1 Zusammensetzung

2.1.1.1 Cellulose

2.1.1.1.1 Molekulare Struktur der Cellulose

Die Cellulose ist ein Polymer der d,β-Glucose, die 1,4-β-glycosidisch verknüpft ist. In natürlichen Fasern können Polymerisationsgrade von 1000 bis 15000 erreicht werden, wobei eine mehr oder weniger ausgeprägte molekulare Uneinheitlichkeit vorliegt (Polydispersität). Aus Untersuchungen mittels Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie sowie Röntgendiffraktometrie ist bekannt, dass das Cellulosemolekül zur Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist. Es existieren dabei zwei verschiedenen Modelle der intramolekularen H-Brücken, das von Marchessault und Liang³, das nur eine solche Brücke pro Anhydroglucoseeinheit enthält, und das von Blackwell et al.⁴, das zwei Brücken aufweist. Diese H-Brücken sind für die relative Steifigkeit der Cellulosemoleküle verantwortlich. Gleichzeitig lässt sich auch mit diesen Modellen die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Hydroxylgruppen erklären. So hat die OH-Gruppe am Kohlenstoffatom C3 die geringste Reaktivität der Hydroxylgruppen. Die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C6 hat die größte Reaktivität, was mit einer leichteren Zugänglichkeit aufgrund der sterischen Verhältnisse begründet werden kann.

Da die Cellulosemoleküle linear und steif sind und auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, entstehen innerhalb der Faser kristalline Bereiche. Diese Kristallite haben einen monoklinen Aufbau und die Gitterkonstanten können röntgenographisch ermittelt werden. Cellulose kommt in Abhängigkeit von den Bedingungen der Kristallisation in mehreren Modifikationen vor, d.h. sie bildet mehrere verschiedene Kristallstrukturen aus. Für die native, in Pflanzen, Bakterien und Algen gebildete Cellulose I existieren zwei konkurrierende Modelle. Nach Meyer, Mark und Misch⁵ verlaufen die Cellulosestränge antiparallel, nach Blackwell und Gardner⁶ parallel. Noch ist das ältere Modell von Meyer, Mark und Misch am weitesten verbreitet.

In der nativen Cellulose liegt die Cell-I vor, die sich jedoch noch in Cell-I α und Cell-I β unterteilen lässt⁷. Im Inneren der Kristallite existiert die Cell-I α -Form, wohingegen am Rand die Cell-I β -Form vorliegt. Beide Formen unterscheiden sich in der Art der Wasserstoffbrückenbindungen und der longitudinalen Versetzung der parallelen Molekülketten. Das Verhältnis der beiden Formen hängt von der Herkunft der Cellulose ab (primitive Organismen oder höhere Pflanzen). Quillt man Cellulose in mindestens 18% NaOH, so entsteht die Cell-II-Modifikation, die thermodynamisch etwas stabiler sein soll als die Cell-I-Modifikation. Dieselbe Umwandlung geschieht auch bei der Herstellung von Regeneratcellulose.

2.1.1.1.2 Übermolekulare Struktur der Cellulose

Die übermolekulare Struktur der Cellulosefasern ist in den Einzelheiten noch nicht aufgeklärt, da sie weder durch Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie oder Röntgendiffraktometrie auf der molekularen Ebene noch durch Mikroskopie auf der morphologischen Ebene direkt erfasst werden kann. Gleichzeitig ist diese Überstruktur aber verantwortlich für so wichtige physikalische Eigenschaften wie Quellung oder Reaktivität. Das erste Modell der Celluloseüberstruktur wurde von Nägeli 1858 postuliert. In diesem „Mizellarmodell“ liegt die Cellulose als Oligomer in kolloidalen Mizellen vor, die durch Gerüstsubstanzen voneinander getrennt sind. Durch die Arbeiten von Staudinger, der einen Polymerisationsgrad von ca. 800 nachwies, wurde dieses Modell von mehreren Autoren zu einem „Fransenmizellenmodell“ erweitert⁸. Gemäß diesem Strukturmodell lagern sich die Makromoleküle über gewisse Segmentlängen zu kristallinen Bereichen zusammen, wobei sie ihrer Länge wegen mehrfach alternierend Teil dieser kristallinen Bereiche und einer amorphen Matrix sind. Die einzelnen Modelle differieren dabei zum einen in der Anordnung der amorphen Bereiche und zum anderen darin, ob der Übergang zwischen den kristallinen und amorphen Bereichen scharf oder fließend ist. Mit der Entwicklung der Elektronenmikroskopie wurde nachgewiesen, dass sich die bisher sichtbaren Mikrofibrillen aus kleineren Fibrillen, den sogenannten Elementarfibrillen aufbauen. Nach Frey-Wyssling und Mühlenthaler⁹ haben diese einen Durchmesser von 35Å und bestehen aus 36 Molekülen. Aus dieser Vorstellung wurde 1964 von Hearle⁸ die Fransenfibrillarstruktur entwickelt (Abbildung 2).

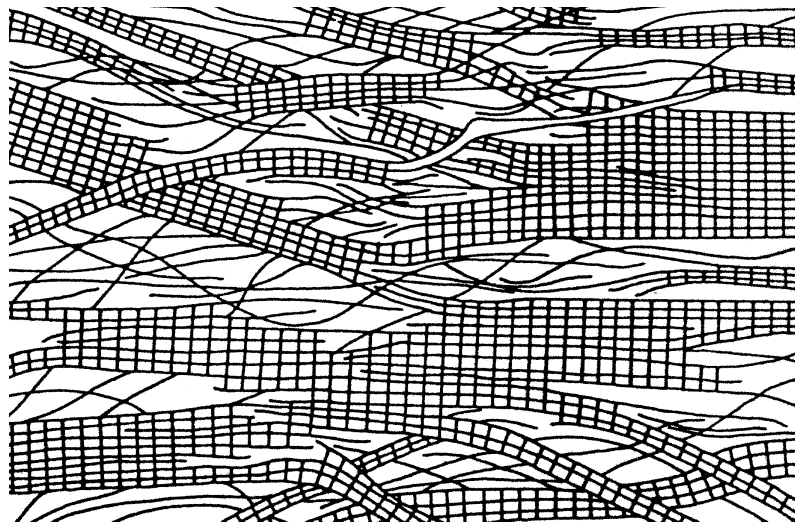


Abbildung 2: Fransenfibrillarmodell der übermolekularen Struktur der Cellulose nach Hearle⁸

Nach dieser Strukturvorstellung ist der Aufbau von Fasern als Netzwerk von Elementarfibrillen zu verstehen, wobei der Zusammenhalt durch molekulare Übergänge zwischen den einzelnen Kristalliten zustande kommt. Ein wesentlicher Punkt der Theorie ist, dass die Fibrillen aus nicht perfekten Kristallen bestehen. Nimmt man dieses an, so kommt man zu wesentlich größeren Kristallen mit Kristallbaufehlern, die dann die gleichen röntgenographischen Signale ergeben wie kleine perfekte Kristalle. Diese Kristallfehler sind Übergänge von Cellulosemolekülen von einem Kristallit zum anderen oder das Enden einer Cellulosekette innerhalb des Kristallits. Diese Unregelmäßigkeiten sind auch Sollbruchstellen, die zu einem LOPD führen, der eine wesentlich kleinere Kristallitgröße suggeriert (der level off Polymerisationsgrad (LOPD) gibt den DP der kristallinen Bereiche an, nachdem die amorphen Bereiche säurehydrolytisch abgebaut wurden). Die durch hydrolytischen Abbau gefundenen Bruchstücke geben jedoch nur Bereiche höherer Ordnung oder perfekterer Ausbildung innerhalb des gestörten Kristallits an. Ein ähnliches Konzept wurde auch von Hosemann¹⁰ entwickelt. Hosemann geht davon aus, dass es keinen scharfen Übergang zwischen amorphen und kristallinen Bereichen gibt, sondern parakristalline Bereiche existieren, die durch röntgenographische Methoden nicht erfasst werden können

2.1.1.2 Polyosen

Als Begleiter der Cellulose treten Polyosen auf. Diese sind kurzkettiger als die Cellulose und sind aus Hexosen, Pentosen oder deren Uronsäuren aufgebaut. Sie bilden eine uneinheitliche Gruppe und die einzelnen Polyosen lassen sich nicht vollständig auftrennen. Sie sind wasserunlöslich, lassen sich jedoch mit heißer oder kalter

Alkalilauge fast vollständig aus der Zellwand extrahieren¹¹.

Der Anteil der einzelnen Polyosen an der Holzmasse und die chemische Zusammensetzung schwankt je nach Pflanzenart. Die beiden häufigsten Polyosen sind das Xylan und das Glucomannan. Im Gegensatz zur Cellulose liegen die Polyosen im Zellstoff ausschließlich nichtkristallin vor.

Das Nadelholzxyylan besteht aus einer homopolymeren Hauptkette, die Arabinosereste und 4-O-Methylglucuronsäurereste als Seitengruppen trägt. Das Verhältnis der Bausteine Xylose : Uronsäure : Arabinose beträgt im Durchschnitt 5 : 1 : 0,6; der Polymerisationsgrad wird mit 70-150 angegeben¹² (Abbildung 3).

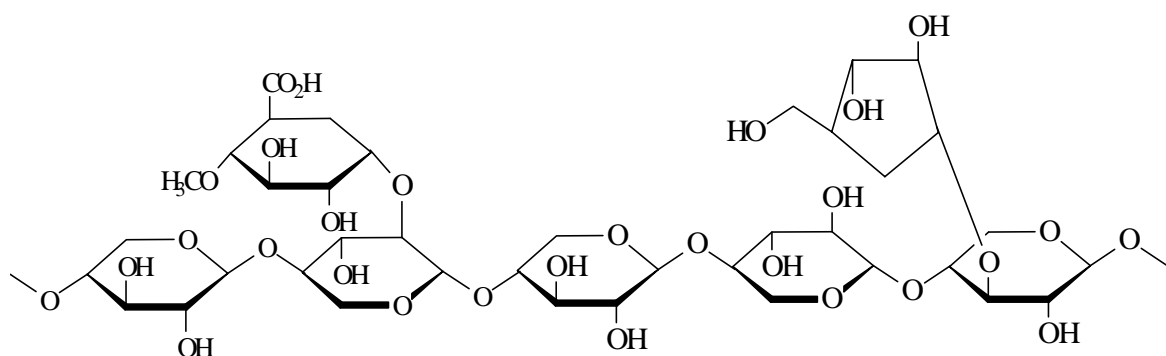


Abbildung 3: Strukturformel von Arabino-4-O-methylglucuronoxylan aus Nadelholz¹³

Das Nadelholzglucomannan besteht aus Glucose und Mannose im Verhältnis 3 : 1. Zusätzlich sind noch in unterschiedlichen Verhältnissen Galactose- und O-Acetylreste vorhanden. Als Polymerisationsgrad wird ca. 100 angegeben¹⁴ (Abbildung 4).

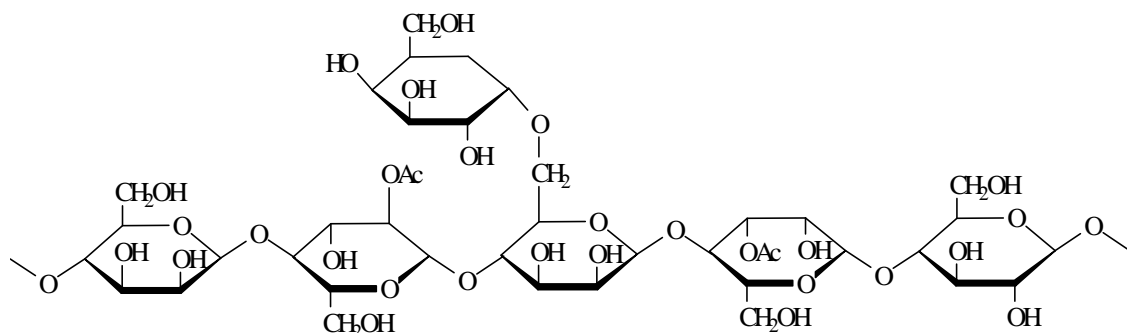


Abbildung 4: Struktur von O-Acetyl-galactoglucomannan aus Nadelholz¹³

Im Gegensatz zur Cellulose bilden die Polyosen auch kovalente Bindungen mit dem Lignin aus (Abbildung 5), die sogenannten Lignin-Polysaccharid-Komplexe. Diese Bindungen sind der Hauptgrund dafür, dass sich die Polyosen nicht vollständig aus dem Holz oder Zellstoff extrahieren lassen.

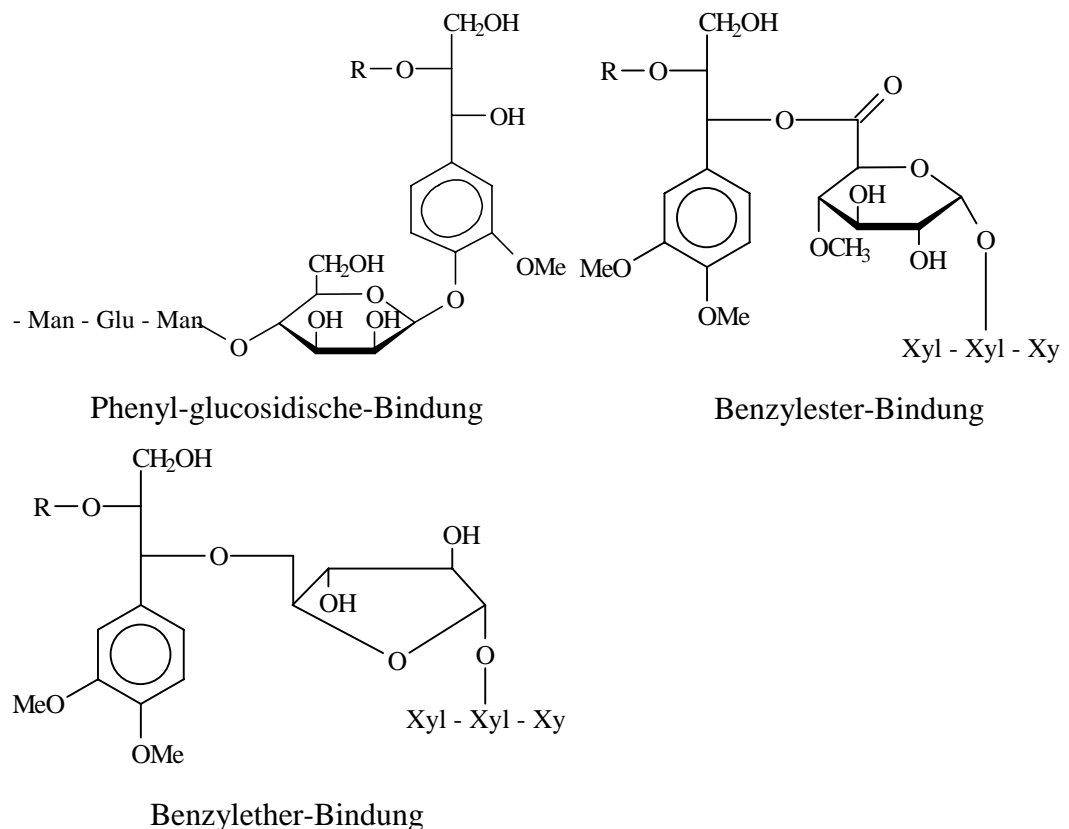


Abbildung 5: Lignin-Polysaccharid-Komplexe nach Fengel¹⁵

Die Herstellung von Zellstoff teilt sich in zwei größere Bereiche, den Aufschluss und die Bleiche. Während des Aufschlusses wird der größte Teil des Lignins aus der Faser entfernt. Aus Gründen der Selektivität und der Ausbeute wird der Aufschluss bei einem bestimmten Ligningehalt abgebrochen und das Restlignin mittels der Bleiche aus der Faser entfernt und die endgültige Aufhellung der Fasern erreicht. Durch den Aufschluss werden die Polyosen abgebaut und chemisch verändert. Der Grad der chemischen und physikalischen Veränderung ist dabei von der Art des Aufschlusses und der Art des verwendeten Holzes abhängig und deshalb für jede Zellstofffabrik unterschiedlich. Allgemein kann jedoch ausgesagt werden, dass beim sauren Sulfitaufschluss Nadelholzxylane alle Arabinoseeinheiten verlieren und teilweise sehr stark abgebaut werden (DP unter 30). Glucomannane spalten Galactose und Acetylgruppen ab, werden aber weniger stark abgebaut. Während des Sulfitaufschlusses werden mehr Xylane als Glucomannane gelöst^{16,17,18}, was anhand eines Vergleichs zwischen der Zusammensetzung des Zellstoffs mit dem Ausgangsholzmaterial deutlich wird. Tabelle 2 zeigt das Beispiel eines Fichtensulfitzellstoffes.

Tabelle 2: Zusammensetzung von Fichtenholz und ungebleichtem Fichtenholzsulfitzellstoff in % vom eingesetzten Holz¹⁹

Bestandteil	Im Fichtenholz [%]	Im Fichtenholzsulfitzellstoff [%]
Cellulose	41	41
Glucomannan	18	5
Xylan	8	4
Lignin	27	2
Rest	6	0,5
Summe	100	52

2.1.1.3 Lignin

Bezogen auf den Massenanteil im Holz ist das Lignin nach der Cellulose die häufigste Komponente, der genaue Anteil variiert jedoch je nach Holzart. Im Gegensatz zu den Polysacchariden ist das Lignin ein dreidimensional vernetztes Polymer, das aus Phenylpropaneinheiten aufgebaut ist (vgl. Abbildung 6).

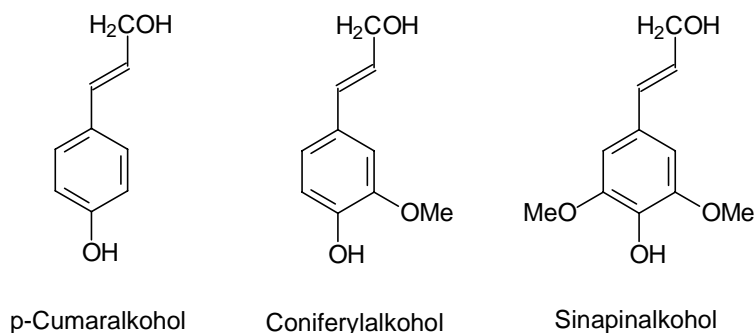


Abbildung 6: Grundbausteine des Lignins

Das Lignin wird, nachdem das Wachstum der Holzzelle abgeschlossen ist, enzymatisch aus Glucose aufgebaut^{20,21,22}. Über verschiedene Zwischenstufen entstehen die Phenylpropaneinheiten, zum größten Teil Coniferylalkohol. Als nächster Schritt wird auf enzymatischem Weg ein Wasserstoffradikal von einem Grundbaustein abstrahiert²³ und das entstehende Phenoxylradikal polymerisiert über die mesomeren Grenzstrukturen. Die häufigste dabei entstehende Verknüpfungsart ist mit ca. 50% die

Alkyl- β -O-4-Aryl-Ether-Bindung²⁴. Auf Grund der statistisch erfolgenden Polymerisierung kann kein allgemeingültiges Konstitutionsschema des Lignins aufgestellt werden. Eine mögliche Struktur ist in Abbildung 7 wiedergegeben.

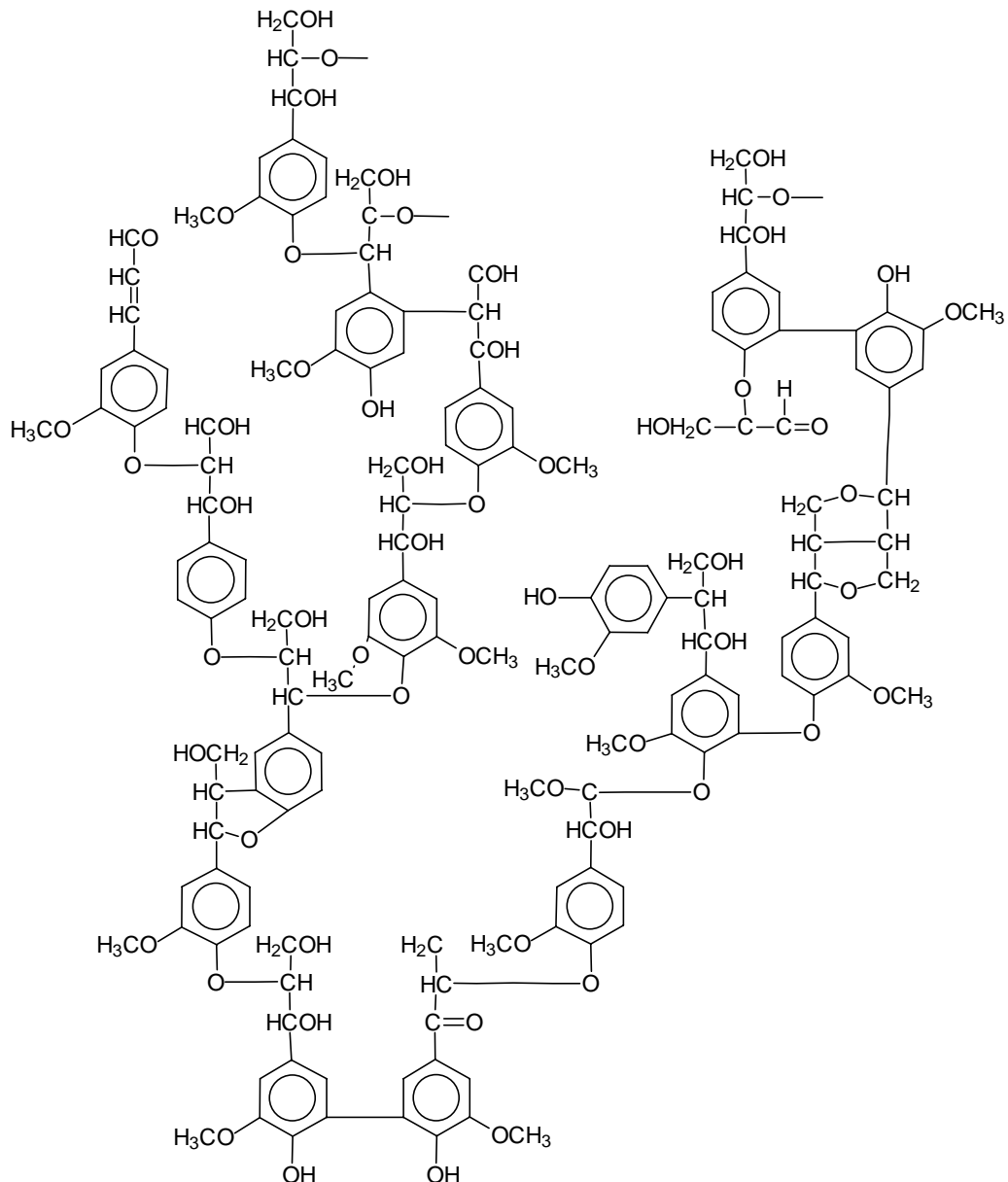


Abbildung 7: Strukturmodell des Fichtenlignins nach Adler²⁵

Das Lignin hat die Aufgabe, die Faser gegen Druck zu schützen. Aus diesem Grund besteht die Mittellamelle zu ca. 75% aus Lignin.

2.1.2 Die Struktur der Zellwand

Mit über 95% stellen die Tracheiden die größte Zellgruppe innerhalb der Nadelhölzer, daneben sind noch Markstrahlzellen und Parenchymzellen vorhanden. Die Länge der Fichtentracheiden wird mit 3-3,5 mm, die Breite mit 20-50µm angegeben²⁶. Länge und Breite der Tracheiden variieren je nach Holzart. Die Zellwand kann dabei nach dem in Abbildung 8 dargestellten Schema unterteilt werden.

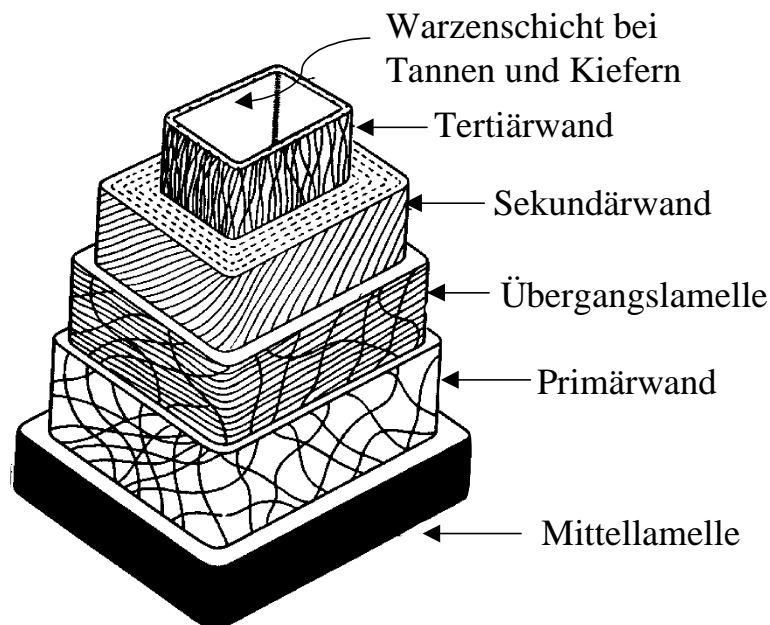


Abbildung 8: Aufbau der Faserwand aus Mittellamelle, Primärwand und den Sekundärwänden²⁷

Die Mittellamelle zwischen den Zellen ist kein integraler Bestandteil der Faserzellwand, sondern lediglich eine aus 60-70 % Lignin bestehende Außenwand, die die eigentlichen Zellen bzw. Fasern schützt und die Quellung stark vermindert (vgl. Kapitel 2.1.1.3).

Die S₂-Wand macht etwa 80 Gew.-% der Faser aus. Sie enthält neben Cellulose auch den größten Teil des Lignins und der Polyosen, wobei immer noch verschiedene Modelle der örtlichen Verteilung dieser Substanzen zwischen den Cellulosefibrillen diskutiert werden. Abbildung 9 zeigt ein von Goring und Kerr²⁸ entwickeltes Schema eines solchen Verteilungsmodells. Einzelne Mikrofibrillen-Blöcke bilden eine in radialer und tangentialer Richtung von Polyose-Lignin-Blöcken unterbrochene Lamellenstruktur. Eine dünne Polyosenschicht bildet den Übergang zwischen diesen Lamellen und der Polyose-Lignin-Matrix, wobei etwa ein Drittel der Polyosen mit den Mikrofibrillen assoziiert und zwei Drittel homogen im Lignin verteilt sind.

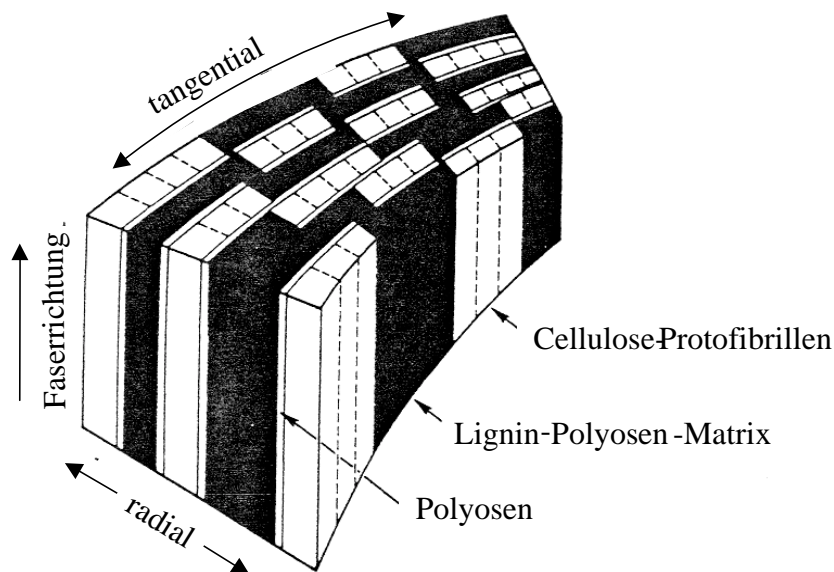


Abbildung 9: Verteilungsmodell für Cellulose, Polyosen und Lignin in der S₂-Wand nach Goring und Kerr²⁸

Fengel²⁹ verfeinerte das Micellarmodell weiter, indem er postulierte, dass sich je vier mal vier Elementarfibrillen zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Die Elementarfibrillen werden dabei durch einen Monolayer aus Polyosen getrennt. Vier dieser größeren Aggregate lagern sich nun zu den Mikrofibrillen zusammen, wobei die einzelnen 120Å breiten Aggregate durch Multilayer aus Polyosen auseinandergehalten werden. Die ganze Mikrofibrille ist dann in eine Matrix aus Lignin eingebettet. Die Länge der kristallinen Bereiche gibt Fengel mit 300Å an. Innerhalb dieser Dreikomponentenmatrix bilden die Polyosen H-Brücken zur Cellulose aus, wohingegen zum Lignin eine kovalente Bindung existiert³⁰.

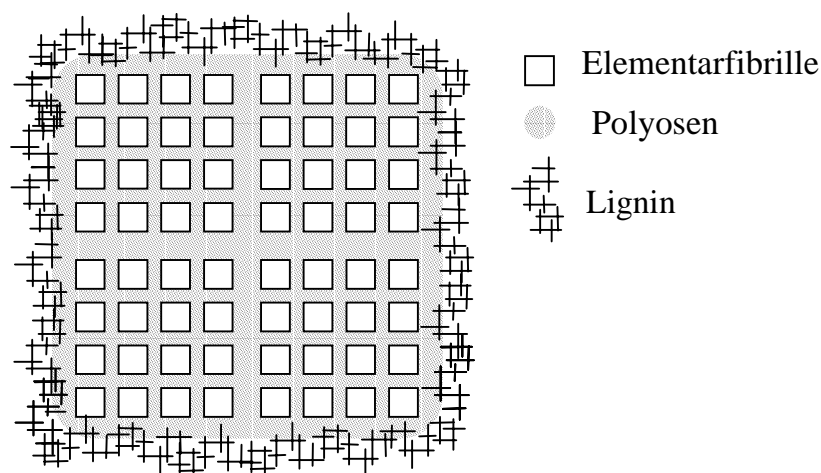


Abbildung 10: Schematische Darstellung der von Fengel²⁹ vorgeschlagenen örtlichen Verteilung der verschiedenen Substanzen in der S₂-Wand

Nach Untersuchungen von Salmen³¹ ist dabei das Xylan eher mit dem Lignin und das Glucomannan eher mit der Cellulose assoziiert.

Stone und Scallan^{32,33} gehen von einem multilamellaren Strukturmodell aus. Es wird angenommen, dass die Zellwand aus mehreren hundert konzentrischen Lamellen besteht, die durch mit Wasser gefüllten Makrozwischenräumen getrennt sind. Die Größe dieser Zwischenräume variiert von über 100Å zwischen den der äußeren Faseroberfläche am nächsten stehenden Lamellen bis ca. 25Å zwischen den Lamellen nahe dem Lumen. Jede Lamelle besteht dabei aus seitlich verwachsenen Mikrofibrillen. Die Makrozwischenräume bilden sich dabei beim Aufschluss der Fasern durch das Entfernen des Lignins

2.1.2.1 Komponentenverteilung

Die Eigenschaften der Zellstoff-Faser, sowohl während der Bleiche als auch im Endprodukt, werden durch das Lignin und die Polyosen entscheidend mitbestimmt. Wichtig ist jedoch nicht nur der Gewichtsanteil der Komponenten, sondern auch die Verteilung über den Faserquerschnitt.

In den ersten Bleichstufen soll das nach dem Aufschluss verbliebene Lignin weiter aus der Faser entfernt werden (Delignifizierung). Die Bleichparameter werden dabei unter anderem durch die Diffusion der Bleichagenzien in die Faser und der Abbauprodukte aus der Faser beeinflusst. Abbildung 11 zeigt die Verteilung von Lignin in Fichtenholz vor und nach dem Aufschluss. Es ist deutlich zu sehen, dass sich der Großteil des Sulfitlignins von ca. 3,6 Gew.-% in den leichter zugänglichen Bereichen der Faser befindet, in der S₂-Wand ist dagegen kaum noch Lignin vorhanden. Im Vergleich dazu enthält endgebleichter Zellstoff in der Regel weniger als ein Prozent Lignin.

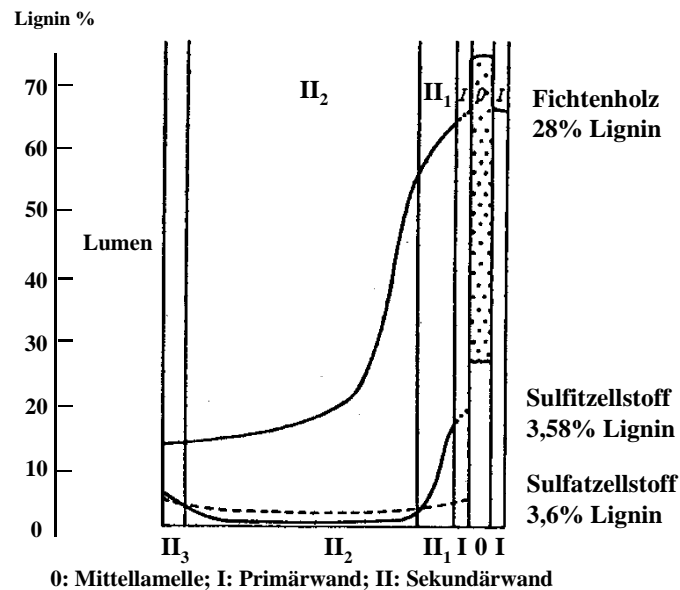


Abbildung 11: Verteilung von Lignin in der Zellwand von Fichtenholz vor und nach dem Aufschluss³⁴

In Abbildung 12 ist die Verteilung von Xylan in Fichtenholz nach dem Aufschluss dargestellt. In Sulfitzellstoffen sind die Polyosen sehr gleichmäßig über den Faserquerschnitt verteilt. Buchert et al.³⁵ stellten fest, dass durch ein enzymatisches Entfernen der Polyosen sich die Bleichbarkeit nicht verbessert. Allerdings wird von vielen Autoren ein Einfluss der Polyosen auf die Verhornungsneigung (Kapitel 2.2.2) und auf die mechanischen Eigenschaften diskutiert^{36,37}.

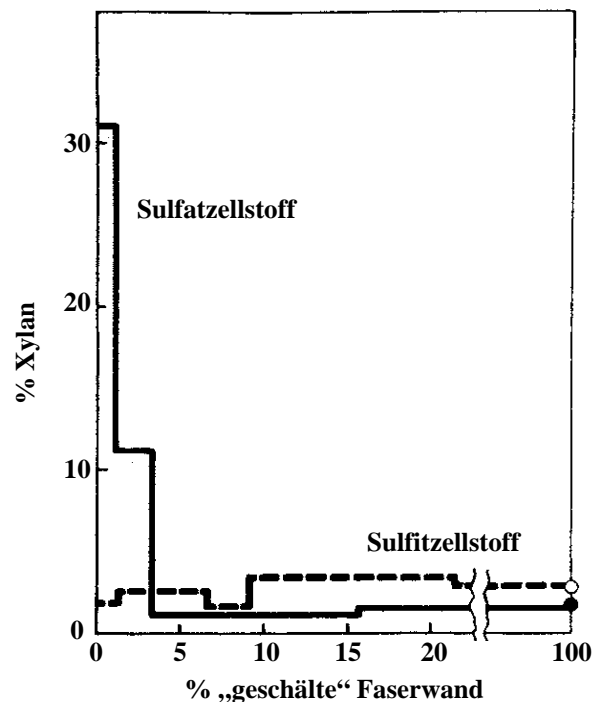


Abbildung 12: Verteilung von Xylan in der Zellwand von Fichtenholz nach dem Aufschluss³⁸

2.2 Eigenschaftsänderungen der Zellstoffe durch Trocknung

Verantwortlich für die Abnahme der Festigkeitseigenschaften von Papieren aus rezyklierten Zellstoff-Fasern sind hauptsächlich irreversible strukturelle Änderungen der Fasern durch die Trocknung. Die dadurch verursachten Eigenschaftsänderungen werden unter dem Begriff „Verhornung“ zusammengefasst. Von Jayme³⁹ wurde 1944 die durch Trocknung verursachte irreversible Abnahme des Quellungsvermögens von Zellstoff in Wasser – gemessen als Wasserrückhaltevermögen – als Maß für die Verhornung eingeführt.

2.2.1 Änderung der mechanischen Eigenschaften

Die praktischen Effekte des Recyclings auf die Fasern und die daraus hergestellten Papiere wurden schon eingehend untersucht. Von Howard⁴⁰ wurde eine umfassende Übersicht zu diesem Thema veröffentlicht. Diese Untersuchungen zeigen eine Veränderung vieler Festigkeitseigenschaften durch das wiederholte Recycling von gebleichten, chemisch aufgeschlossenen Zellstoffen (siehe Abbildung 13). Alle Papiereigenschaften, die von einer erhöhten Faser-Faser-Bindung profitieren würden, wie z. B. die Falzzahl oder die Reißlänge, werden durch das Recycling negativ

beeinflusst, während die Fortreißfestigkeit zunimmt, da diese Eigenschaft durch eine geringere Anzahl von Faser-Faser-Bindungen, die zu einer eingeschränkten Spannungsfortpflanzung führt, positiv beeinflusst wird. Deutlich zu erkennen ist auch der Einfluss der einzelnen Recycling-Zyklen. Der erste Zyklus verändert die Blatteigenschaften am meisten, während sie sich bei hohen Zyklenzahlen immer mehr einem Grenzwert annähern (Abbildung 13).

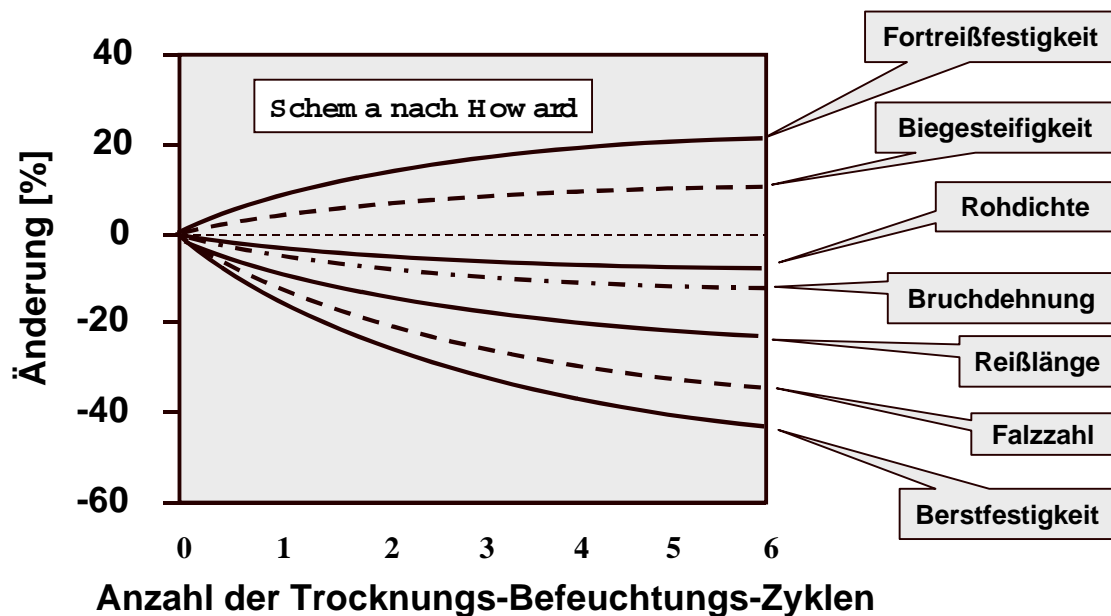


Abbildung 13: Änderungen einiger Papiereigenschaften durch das wiederholte Rezyklieren von Papier (Schema nach Howard⁴⁰)

2.2.2 Postulierte Mechanismen zum Festigkeitsverlust von Papieren aus rezyklierten Faserstoffen

Obwohl die Änderungen der mechanischen Eigenschaften von getrockneten Fasern seit mehreren Jahrzehnten bekannt sind, ist es bis heute nicht gelungen, den dafür verantwortlichen Mechanismus genau aufzuklären. Es gilt als allgemein erwiesen, dass der Rückgang der Quellbarkeit von getrockneten Fasern zu einer geringeren Faserflexibilität führt, was wiederum zur Folge hat, dass sich bei der Blattbildung weniger Faser-Faser-Bindungen bilden können und sich somit die meisten mechanischen Eigenschaften verschlechtern. Weiterhin wurde in vielen Untersuchungen festgestellt, dass Hochausbeute-Zellstoffe eine geringere Verhornungsneigung besitzen als Chemiezellstoffe^{41,42,43,44}.

Die meisten Autoren gehen bei der gesunkenen Quellbarkeit von einer Bildung von H-

Brücken zwischen den Celluloseketten aus, die sich auch durch ein Wiederanfeuchten nicht mehr aufspalten lassen. Dies stellte schon Urquhart⁴⁵ 1929 fest. Nicht eindeutig geklärt ist jedoch, wie diese H-Brücken die Überstruktur der Cellulose und die Morphologie der Zellstoffe verändern.

2.2.2.1 Modellvorstellungen zur Abnahme der Faserquellbarkeit

Jayme und Hunger⁴⁶ gehen in ihrem Modell von Mikrofibrillen aus, die beim Trocknen durch Kapillarkräfte aggregieren, so dass sich zusätzliche Wasserstoff-Brücken zwischen den einzelnen Fibrillen ausbilden können. Dadurch bilden sich starre, durch H-Brücken fixierte Domänen. Diese sind beim Wiederanfeuchten für Wasser nur zum Teil zugänglich, so dass verhornte – in Wasser nicht quellbare – Bereiche bestehen bleiben, die makroskopisch zu einer Versprödung der Faser führen.

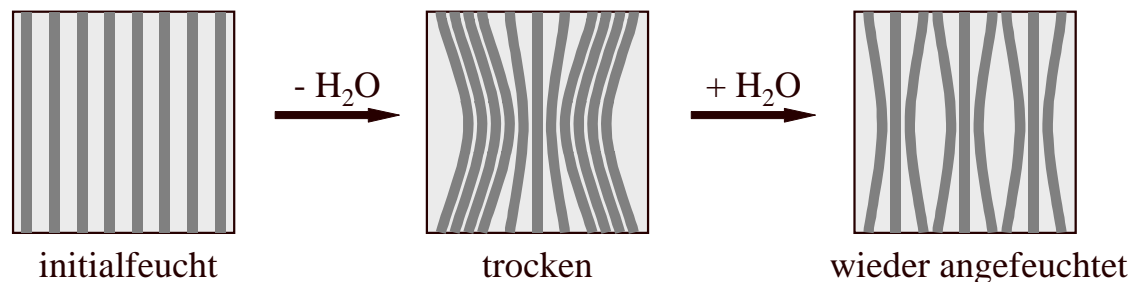


Abbildung 14: Modellvorstellung zur Verhornung durch Aggregation von Mikrofibrillen während der Trocknung nach Jayme und Hunger⁴⁶

In der Pflanzenzellwand sind die Fibrillen durch amorphe Substanzen (Lignin, Polyosen, Pektine) voneinander getrennt. Durch den Aufschluss werden diese Substanzen von den Mikrofibrillen abgelöst, wobei die freien Hydroxylgruppen der Fibrillen mit Wassermolekülen belegt werden. Wird dieses Wasser entfernt, so verbinden sich räumlich nahe genug gelagerte OH-Gruppen durch Wasserstoffbrückenbindungen. Dies würde auch erklären, wieso bei Hochausbeutezellstoffen eine weniger starke Verhornungsneigung festgestellt wird als bei chemisch aufgeschlossenen und hochgebleichten Zellstoffen, wobei wiederum bei den chemisch aufgeschlossenen Zellstoffen die Kraft-Zellstoffe stärker verhornen als die Sulfitzellstoffe⁴⁷.

Thode et al.^{48,49} stellten bei Adsorptionsexperimenten mit verschiedenen Farbstoffen in den 50er Jahren fest, dass sich das Adsorptionsvermögen der Cellulose durch die Trocknung verändert. Sie führten dies auf das irreversible Schließen von Mikroporen und einem gleichzeitigen Absinken des mittleren Porendurchmessers und des Gesamtporenvolumens zurück.

Auch Scallan^{50,51,52,53,54} kam durch die von ihm entwickelte SET-Methode zu dem Ergebnis, dass sich das Porenvolumen durch die Trocknung verringert. Während der Trocknung kollabieren die schlitzförmigen Zwischenräume zwischen den Lamellen der S2-Wand radial von außen nach innen. Gleichzeitig bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Strukturelementen der Lamellen, die beim Wiederanfeuchten nur zum Teil wieder geöffnet werden. Dies führt zu einer Versteifung der Fasern. Dieses Modell kann als eine Synthese der Modelle von Jayme/Hunger und von Thode et al. betrachtet werden.

Newman und Hemmingson⁵⁵ stellten 1997 ein Modell vor, das sie als Co-Kristallisation bezeichnen. Aufgrund ihrer Untersuchungen, bei denen sie einen leichten Anstieg der Kristallitdimensionen feststellten, gehen die Autoren davon aus, dass sich mikrokristalline Bereiche zusammenlagern.

Akim⁵⁶ geht von der Bildung einer glasartigen Phase durch die Trocknung der Fasern aus. Er sagt allerdings nichts über die strukturellen Veränderungen der Zellwand aus.

Sehr umstritten in der Literatur ist eine Veränderung des Kristallinitätsgrades. Grundlage dieses Modells ist ein Reißverschlussmechanismus, nach dem sich die Cellulosemoleküle bei der Trocknung wie ein Reißverschluss schließen und so neue geordnete Bereiche bilden. Nazhad und Paszner⁵⁷ stellten genauso wie Marton et al.⁵⁸ und Heyn⁵⁹ eine geringfügige Zunahme des Kristallisationsgrades fest. Bouchard et al.⁶⁰ und Morossof⁶¹ konnten dies jedoch nicht bestätigen. Bouchard führt den Anstieg des Kristallinitätsgrades auf einen Verlust von amorphem Feinstoff zurück. Würde dieser Ausbeuteverlust korrigiert, so sei kein Anstieg zu verzeichnen. Ein anderer Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse können auch methodische Unterschiede sowohl in der Versuchsdurchführung als auch in der Auswertung der Ergebnisse sein.

2.2.2.2 Andere zum Festigkeitsverlust führende Faktoren

Viele Autoren führen den Rückgang der mechanischen Eigenschaften auf eine Inaktivierung der Oberfläche zurück. Dabei kann man zwei Gruppen unterscheiden. Die erste geht von einer Migration von Extraktstoffen und Fettsäuren an die Faseroberfläche aus^{62,63,64,65}. Zusätzlich kann solch ein Effekt durch die bei der Papierherstellung eingebrachten Harzsäuren unterstützt werden^{66,67}. Da jedoch der Extraktstoffgehalt von gebleichten Zellstofffasern, die die größte Verhornungsneigung aufweisen, sehr gering ist (unter 1%) und auch „frische“ Fasern verhornen, scheint diese Erklärung wenig plausibel. Die zweite Gruppe geht von einem Verlust^{68,69} oder einer Umwandlung der Polyosen^{70,71,72} an der Oberfläche der Fasern aus. Eastwood et al.⁷³ konnten allerdings

keine Korrelation zwischen Polyosengehalt und Festigkeitseigenschaften feststellen. Von Spiegelberg⁷⁴ wird andererseits vermutet, dass Polyosen durch das Verhindern der Koaleszenz der Mikrofibrillen die Verhornung unterdrücken. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse von Oksanen et al.⁷⁵ bestätigt.

Back⁷⁶ postulierte 1967 die Selbstvernetzungstheorie, die aussagt, dass während der Verhornung die Cellulose teilweise abgebaut wird und dass gleichzeitig die Mikrofibrillen über die beim Abbau entstehenden Radikale miteinander über kovalente C-C-Brücken miteinander vernetzen. Da Zellstofffasern schon durch Trocknen bei Raumtemperatur oder Abpressen verhornen⁷⁷, erscheint diese Theorie wenig plausibel.

2.2.2.3 Rolle des durch Cellulosefasern immobilisierten Wassers

Eine gegenseitige Beeinflussung zwischen Fasern und Wasser wird von verschiedenen Autoren^{78,79,80} diskutiert, aber aufgrund der Komplexität der Wechselwirkungen ist dieser Ansatz bisher noch nicht eindeutig abgeklärt.

Messungen der dielektrischen Werte von Zellstoffen mit der Mikrowellenspektroskopie und BET-Untersuchungen deuten darauf hin, dass durch die Alterung die Affinität der Cellulosefasern gegenüber Wasser sinkt und dass sich die für die Wassermoleküle zur Verfügung stehende Faser Oberfläche verringert⁸¹. Aber eine Erklärung für die Abnahme der Affinität der Cellulosefaser gegenüber Wasser wird auch hier nicht gegeben.

Ausgehend von den Beobachtungen, dass Stoffe, die vor der Mahlung zum Zellstoff hinzugegeben werden, den Mahlgrad sowie die Mahlergie stark beeinflussen, wurde von Milichovsky⁸² ein Modell entworfen, das die Mahlung von Zellstoffen vor allem als eine Veränderung der Hydratationssphäre der Cellulose beschreibt. Die strukturellen Änderungen des Zellstoffs spielen bei dieser Theorie (SCHL-Theorie: structural changes in hydration layers) eine geringe Rolle. Der Autor gründet seine Theorie auf die dipolare Struktur des Wassermoleküls. Danach gibt es für die Wassermoleküle zwei Orientierungen, sich in der Hydratationssphäre anzuordnen. Dadurch entstehen entweder positive oder negative Potentiale an der Hydratationssphäre und somit attraktive oder repulsive Kräfte zwischen den hydratisierten Cellulosestrukturen. Durch die Mahlung wird an einigen Faser Oberflächen eine Gleichrichtung der Wassermoleküle bewirkt, so dass sich die Oberflächen abstoßen und es dadurch zu einer Quellung des Zellstoffs kommt.

Aufgrund verschiedener Modelle^{83,84,85} wird das im cellulosischen Fasermaterial anzutreffende Wasser in mehrere „Arten“ unterteilt, allerdings sind die in der Literatur zu findenden Einteilungen sehr unterschiedlich. So beschreibt Goring⁸⁵ z.B. ein Modell,

bei dem die Oberfläche von Cellulosefasern die entscheidende Rolle spielt. An der direkten Oberfläche der Cellulose können sich keine Wassercluster bilden. Begründet wird dies mit der niedrigen Symmetrie der Cell-OH-Gruppen, die keine tetraedrische Koordination bilden können und somit auch nicht in die tridymitähnlichen Wasser-Cluster eingebunden werden können. Dieser relativ dünnen Schicht folgt eine weitere, die zwar Cluster ausbilden kann, aber nicht in dem normalen Maße. Die letzte Schicht ist dann Wasser mit normaler Clusterbildung (Abbildung 15).

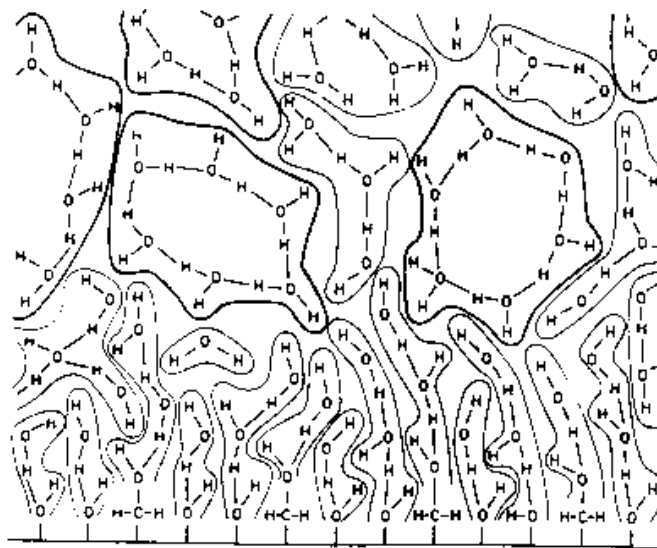


Abbildung 15: Struktur des Wassers an der Celluloseoberfläche⁸⁶

Allen Definitionen ist aber gemeinsam, dass es einen bestimmten Anteil an Wasser gibt, der völlig andere Eigenschaften als reines Wasser hat und aus diesem Grunde als gebundenes Wasser bezeichnet wird. Das Wasser, das die normalen Cluster bilden kann, wird hingegen als freies Wasser bezeichnet. Zwischen diesen beiden Arten definieren die Autoren mehrere Abstufungen, die man im wesentlichen folgendermaßen ordnen kann^{87, 88}:

1. Non freezing bound water (W_{nf})
 - Primär gebunden
 - Sekundär gebunden
2. Freezing bound water (W_f)
3. Freies Wasser

Froix und Nelson⁸⁸ schlagen für die Aufnahme von Wasser durch Cellulose folgendes Modell vor. Wird trockene Cellulose Feuchtigkeit ausgesetzt, so bilden die ersten

Wassermoleküle sehr starke H-Brücken zu den nicht abgesättigten OH-Gruppen der Cellulosestränge aus. Während dieser Phase ist keine Quellung der Faser zu beobachten. Die Feuchtigkeitsaufnahme setzt sich solange fort, bis alle nicht an intercellulosischen H-Brücken beteiligten OH-Gruppen Wassermoleküle angelagert haben. Das so adsorbierte Wasser wird als primär gebundenes Wasser bezeichnet. Setzt sich die Feuchtigkeitsaufnahme weiter fort, so beginnt die Faser zu quellen. Dieser Punkt ist auch an den Adsorptionsisothermen zu erkennen, die wieder nach oben ansteigen. Es wird nun so viel Wasser aufgenommen, bis die amorphen Bereiche abgesättigt sind, die Faser quillt dabei immer weiter auf, wobei zusätzlich Hohlräume entstehen. Das Wasser, das an die innere Oberfläche der amorphen Phase gebunden ist, wird dabei als sekundär gebundenes Wasser bezeichnet.

Wird die Faser weiter befeuchtet, füllt das Wasser die Poren und Hohlräume, bis der Fasersättigungspunkt (FSP) erreicht ist. Dieses Wasser und das Wasser, das nach Erreichen des FSPs in das Lumen eindringt, wird als freies Wasser bezeichnet. Dieses Modell steht in Übereinstimmung mit einem Modell von Weise und Paulapuro⁸⁹. Ausgehend von feuchten Zellstoffproben stellten diese Autoren bestimmte Trockengehalte ein und bestimmten mittels DSC das non freezing bound water (W_{nf}) und das freezing bound water (W_f). Dabei stellten sie fest, dass beim langsamen Trocknen zunächst nur das freie Wasser entfernt wird. Das W_{nf} wird erst ab Trockengehalten des gesamten Fasermaterials von ca. 60-70% entfernt. Bei diesen Trockengehalten ist kein freies Wasser mehr vorhanden. Ein ähnliches Ergebnis fanden auch Magne und Skau⁹⁰, die sowohl Adsorptions- als auch Desorptionsisothermen aufnahmen. Krause und Thi⁹¹ fanden, dass eine Vortrocknung von Zellstofffasern auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 30% keine Abnahme an gebundenem Wasser bewirkt.

Der große Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes auf die physikalischen und technischen Eigenschaften der Cellulose bildet die Basis für die Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Wasser. Das non freezing bound water (W_{nf}) steht dabei im Vordergrund. Allerdings differieren die in der Literatur angegebenen Werte sehr stark. Boesen⁹² erörtere in einer Literaturübersicht die bis dahin erhaltenen Werte und kam zu dem Ergebnis, dass 0,12g/g Cellulose der beste Wert für Baumwolle wäre. Allerdings variieren die Werte je nach Untersuchungsmethode, sie liegen zwischen 0,06 und 0,38 g/g. Auch andere Autoren⁸⁷ geben stark unterschiedliche Werte an, ohne diese jedoch zu kommentieren. Carles und Scallan⁹³ berechneten aufgrund der Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen einen Wert von 0,14g/g W_{nf} für Baumwolle. Für die Berechnung wird angenommen, dass das molare Verhältnis von Wasser zu Hydroxylgruppen 1 ist. Nakamura et al.⁹⁴ berechnen

aus ihren Werten, dass zwischen 3 und 3,5 Wassermoleküle pro AHG-Einheit der amorphen Phase gebunden werden, allerdings sind die von ihnen benutzten Kristallinitätswerte sehr gering, z.B. KI = 52% für Baumwolllinters. Setzt man höhere Werte für den KI ein, so erhält man auch höhere Werte für die Anzahl der in den nicht kristallinen Bereichen gebundenen Wassermoleküle pro AHG-Einheit. Wird die Zugänglichkeit der gesamten Probe bestimmt, so erhalten sie ähnliche Werte wie Carles und Scallan (ca. 40%). Die bei Goring⁸⁵ angegebenen Werte für die Zugänglichkeit sind dagegen wesentlich niedriger (17-23%).

Die für Zellstoffproben gefundenen Werte für die Menge an gebundenem Wasser liegen deutlich höher als die für Baumwolle. Carles und Scallan⁹³ finden hier Werte von 0,3-0,33g/g Zellstoff. Aus diesen Werten bestimmen sie die zugängliche Oberfläche, die mit über 1200-1400m²/g Zellstoff deutlich über den in der Literatur üblichen Werten von 200-350m² liegt. Allerdings ist hier eher die innere Oberfläche der amorphen Phase gemeint (vgl. Froix und Nelson⁸⁸) und nicht die innere Oberfläche des Porensystems, welche durch die Messungen bestimmt wurde. Nelson⁸⁷ erhält durch DSC-Messungen nur 0,21-0,255g/g insgesamt gebundenes Wasser, wohingegen Weise⁸⁹ ebenfalls mit DSC-Messungen 0,35-0,4 g/g W_{nf} bzw. 0,67-0,82 g/g gesamt gebundenes Wasser findet. Berechnungen der Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen analog Carles und Scallan können bei Zellstoffproben wegen der Uneinheitlichkeit nicht durchgeführt werden.

2.2.2.4 Zusammenhang zwischen Faser-Faser-Bindung und Blattfestigkeit

Von Seth und Page⁹⁵ wurde versucht, die Stärke der Faser-Faser-Bindung (bond shear strength per unit bonded area) bei vor der Blattbildung getrockneten Zellstoffen über die sogenannte Page-Gleichung zu bestimmen, die die mechanische Festigkeit von Faservliesen beschreibt.

Die Autoren stellten dabei fest, dass die Bindungsstärke durch die Trocknung um 46% und die Anzahl der Faser-Faser-Bindungen um ca. 30 % abnimmt. Es ist allerdings anzunehmen, dass die der Page-Gleichung zugrundeliegenden Annahmen nicht für schon einmal getrocknete Zellstoffe zutreffen, und die Gleichung deshalb hier nicht anwendbar ist.

2.2.3 Möglichkeiten zur Bestimmung des Verhornungseffektes

Es existieren viele verschiedene Methoden, mit denen die Veränderungen der Faser durch die Trocknung mehr oder weniger gut erfasst werden können. Dabei sprechen die

verschiedenen Methoden auf unterschiedliche Veränderungen an und liefern deshalb verschiedene Werte. Es erscheint daher auch nicht sinnvoll, den Verhornungsgrad zu definieren, zumal noch keineswegs klar ist, welche Methode den für die Praxis am aussagekräftigsten Wert liefert.

2.2.3.1 Flüssigkeitsaufnahmevermögen und Porenstruktur

Die wohl wichtigste Methodengruppe ist die Bestimmung des Flüssigkeitsaufnahmevermögens. Am häufigsten wird, auch wegen der geringen apparativen Anforderungen, einem Vorschlag von Jayme⁹⁶ folgend, das Wasserrückhaltevermögen bestimmt, indem das freie Wasser, das nicht unmittelbar an oder in den Fasern gebunden ist, unter definierten Bedingungen abzentrifugiert wird. Das dabei zurückgehaltene Wasser ist entweder direkt an das Fasermaterial gebunden oder befindet sich in Poren. Das zugängliche freie Wasser kann auch über die Verdünnung einer zugesetzten Lösung eines hochmolekularen Dextrans bestimmt werden. Der so erhaltene Wert heißt Fasersättigungspunkt. Er soll im wesentlichen dem gesamten Porenvolumen entsprechen⁹⁷. Beide Methoden führen zu gut vergleichbaren Werten (Abbildung 16).

Führt man die Bestimmung mit einer anderen Flüssigkeit als Wasser durch, erhält man ein weiter differenziertes Bild. Unpolare Testflüssigkeiten können in enge Kapillarbereiche nicht mehr eindringen, umgekehrt ist z.B. Natronlauge sogar in der Lage, bis in das Innere der Mikrokristallite der Cellulose vorzudringen.

Die direkt zugängliche Oberfläche, die sich aus der äußeren Faseroberfläche und der inneren Oberfläche der zugänglichen Poren zusammensetzt, kann durch viele verschiedene Adsorptionsmethoden bestimmt werden. Dazu gehören: Wasserdampfsorption^{80,98}; Iodsortion⁹⁹; Farbstoffaufnahme⁴⁸; Stickstoffadsorption (BET-Methode)^{33,100,101}, Quecksilberporosimetrie¹⁰².

Das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung können am besten mit Hilfe von verschieden großen Molekülsonden getestet werden. Man verwendet vorwiegend verschiedene Dextrane und Zucker, die in Abhängigkeit von ihrer Größe nur in Poren mit einem bestimmten Durchmesser eindringen können. Je nach Ausführung der Methode unterscheidet man dabei die klassische SET (Size Exclusion Technique) Variante, bei der die Verdünnung der überstehenden Lösung durch das verdrängte Porenwasser als Maß dient^{103,33}, oder die Inverse SET, bei der das Fasermaterial als chromatographisches Trennmedium für verschieden große Dextranmoleküle wirkt^{99,104}. Indirekt können auch durch andere Methoden wie Kernresonanzspektroskopie (NMR)^{77,105,106}, Thermoanalyse (DSC)^{89,94,107}, aber auch erweiterte Adsorptionsmethoden

(Porosimetrie) Informationen über die Porengrößenverteilung gewonnen werden. Diese setzen allerdings die Anwendbarkeit komplizierter theoretischer Modelle voraus.

Eine wichtige Information über den Quellungszustand eines Faserstoffs liefert das direkt gebundene Wasser. Dieses unterscheidet sich in vielen Eigenschaften vom freien Wasser. Thermoanalytisch kann der Anteil an nicht frierendem Wasser mittels DSC bestimmt werden. Eine andere geeignete Methode zur Differenzierung des Wassers ist die Mikrowellenspektroskopie^{108,109}.

Weitere Methoden, die jedoch nicht sehr häufig angewendet werden, sind Messungen der Reaktivität¹¹⁰ und des Kristallinitätsindex. In den letzten Jahren wurden einige Geräte entwickelt, mit denen die Faserflexibilität^{111,112,113} gemessen werden kann. Diese Messungen sind jedoch relativ aufwendig, da sie eine hohe Wiederholungszahl erfordern, außerdem liefern sie keine Informationen über die morphologischen Veränderungen.

Ein enger Zusammenhang ergibt sich zwischen WRV-Wert und dem Porenvolumen bzw. dem Fasersättigungspunkt (FSP). Nach Scallan und Carles¹¹⁴ findet man eine direkte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen. Wenn das Porenvolumen allerdings einen kritischen Wert überschreitet, findet man keine entsprechende Zunahme des WRV-Wertes mehr. Die Fasern werden dann so flexibel, dass die großen Poren schon durch die Belastung des Zentrifugierens gleichsam ausgepresst werden. Das über die Größenausschlussmethode bestimmte Porenvolumen korreliert auch sehr gut mit der Veränderung des WRV-Werts beim Mahlen und Rezyklieren. Dies wird durch eine Untersuchung von Elstner¹¹⁵ belegt (Abbildung 16).

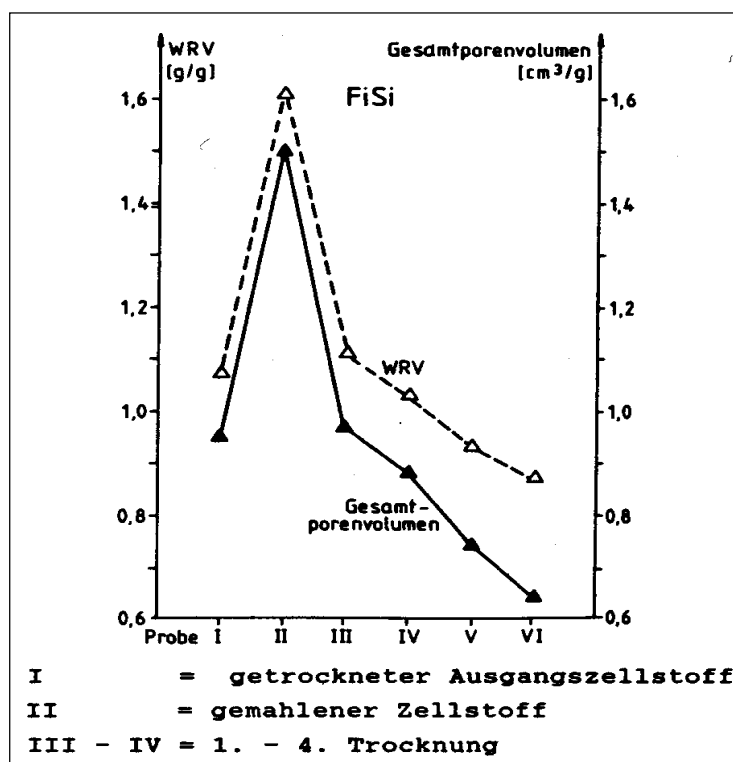


Abbildung 16: : Vergleich von WRV und Gesamtporenvolumen beim Rezyklieren¹¹⁵

Prinzipiell kann ausgesagt werden, dass alle Methoden, die auf eine Veränderung des Kapillarsystems ansprechen, auch mehr oder weniger korrelieren. Dazu gehören auch die Reaktivität und die Farbstoffaufnahme⁴⁸.

Wenn auch die Menge an nicht gefrierbarem Wasser bei Vorgängen, die zur Verhornung führen, abnimmt, so konnte doch bisher keine direkte Korrelation mit dem WRV-Wert gefunden werden. Dies wird auch von Weise et al. bestätigt¹¹⁶.

2.3 Reaktionen der durchgeführten Bleichstufen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Bleichstufen basieren, bis auf die Chlordioxid-Stufe, auf Sauerstoff. Bei diesen Stufen ist eine exakte Abgrenzung der vorliegenden Reaktionen nicht möglich. So wird z.B. Wasserstoffperoxid auch in der Sauerstoff- und der Ozonstufe und Sauerstoff auch in der Ozon- und der Peroxid-Stufe gebildet^{117,118}. Dies bedeutet, dass sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoffperoxid und die von ihnen gebildeten Radikale in allen sauerstoffbasierenden Bleichstufen in unterschiedlichen Konzentrationen auftreten.

2.3.1 Sauerstoff-Stufe (O-Stufe)

Das Reaktionsgeschehen innerhalb der Sauerstoffbleiche ist überaus mannigfaltig und

komplex und kann nur in allgemeinen Reaktionsschemen beschrieben werden. Es handelt sich hier um ein Nebeneinander von schnell ablaufenden elektrophilen, radikalischen und relativ langsam ablaufenden nukleophilen, ionischen Reaktionen sowie um baseninduzierte hydrolytische Prozesse. Die ersten kann man unter dem Begriff Autoxidation zusammenfassen, worunter man ein System von autokatalytischen, radikalischen Prozessen unter Beteiligung von Sauerstoff und dessen radikalischen Reduktionsprodukten, das Superoxidion und das Hydroxylradikal und dessen Anion versteht (Abbildung 17). Diese sind vor allem für den Abbau des Lignins verantwortlich. Der teilweise Abbau von Polysacchariden wird vor allem durch den Angriff von Hydroxylradikalen ausgelöst (Abbildung 20).

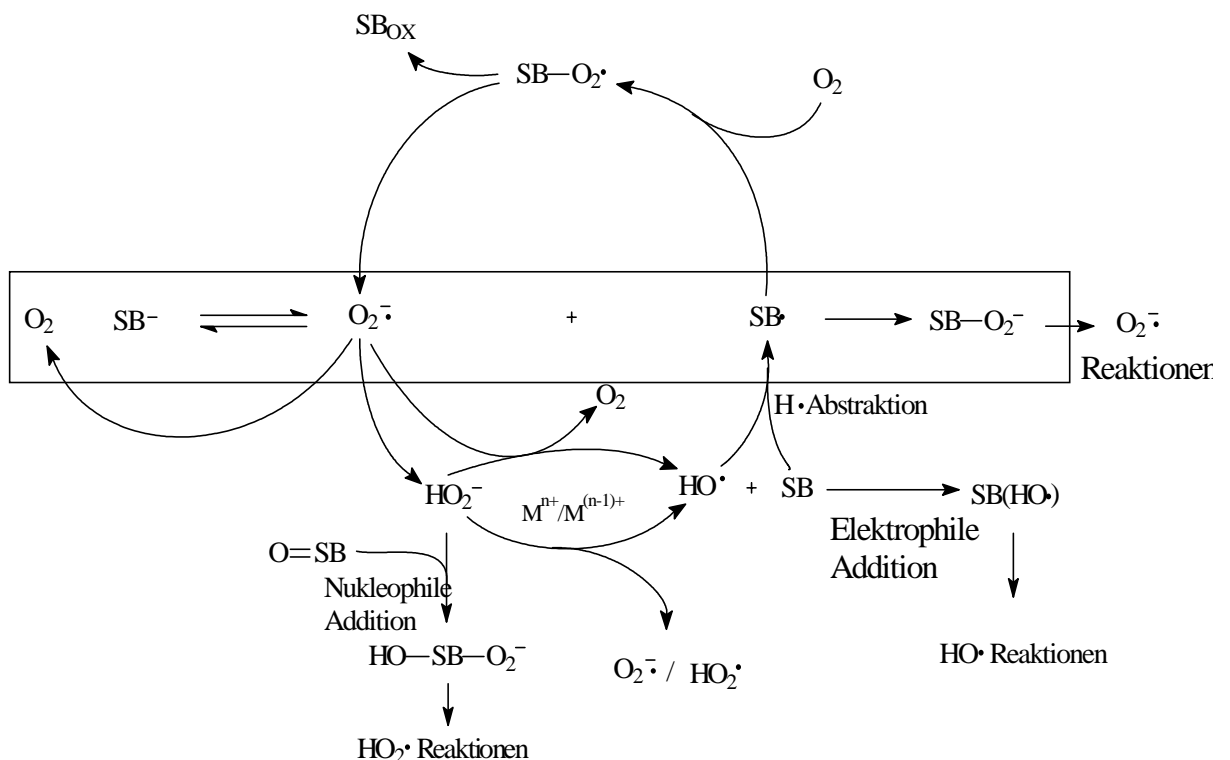


Abbildung 17: Reaktionsschema der verschiedenen Sauerstoffspezies nach Gierer¹¹⁹

Da das Redoxpotential des Sauerstoffs nicht sehr hoch ist, muss die Reaktion aktiviert werden. Dies erfolgt durch den Einsatz von Basen, zusätzlich wird die Temperatur erhöht, um die Bleichdauer zu verkürzen. Die Aktivierung beruht auf der Ionisierung funktioneller Gruppen, vor allem von phenolischen Strukturen. Der Sauerstoff abstrahiert nun ein Elektron und das so gebildete mesomeriestabilisierte Phenoxyradikal kann wiederum mit Sauerstoff oder mit dem Superoxidion unter der Bildung von Hydroperoxiden reagieren. Die Hydroperoxide lagern sich über einen intramolekularen

nukleophilen Mechanismus zu den Endprodukten um. Einige mögliche Reaktionsverläufe sind in Abbildung 18 dargestellt.

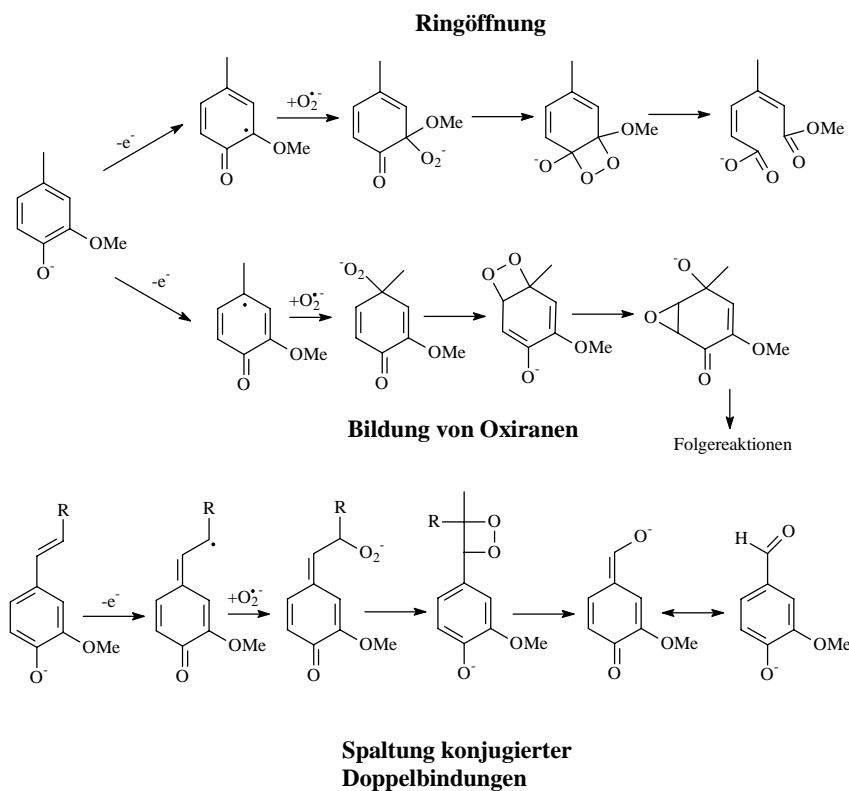


Abbildung 18: Bildung und Umlagerung von Hydroperoxiden nach Gierer¹²⁰

Ein sehr wichtiges Agens innerhalb aller sauerstoffbasierender Bleichstufen stellt, wie oben erwähnt, das Hydroxylradikal dar. Es entsteht vorwiegend durch homolytischen Zerfall der sehr instabilen Hydroperoxide. Dieser Zerfall kann sowohl thermisch als auch durch Schwermetalle induziert werden. Aufgrund des sehr hohen Redoxpotentials (2,72V) reagiert das Hydroxylradikal praktisch mit allen Strukturen. Bevorzugt findet jedoch ein elektrophiler Angriff am aromatischen Ring statt. Abbildung 19 zeigt einige der möglichen Reaktionen. Weitere Reaktionsmöglichkeiten sind Hydroxylierung, Demethoxylierung, Spaltung konjugierter Doppelbindungen und Disproportionierung des gebildeten Ligninradikals. Mit den so gebildeten Radikalen kann der Sauerstoff ebenfalls unter Bildung neuer Hydroperoxide reagieren.

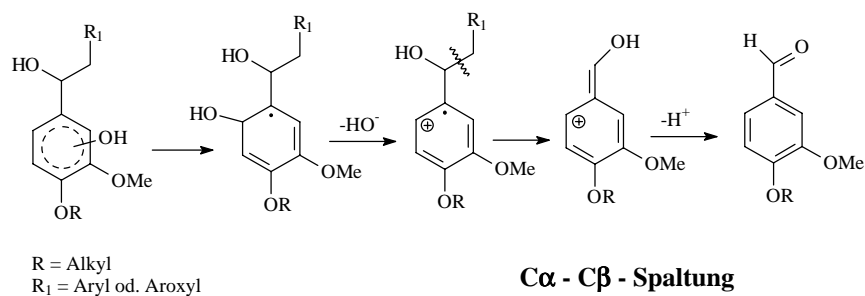
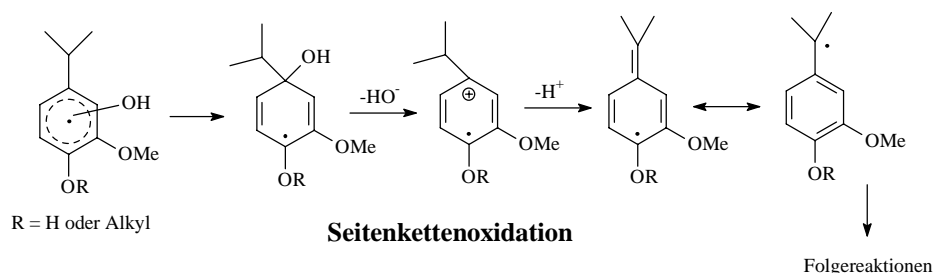
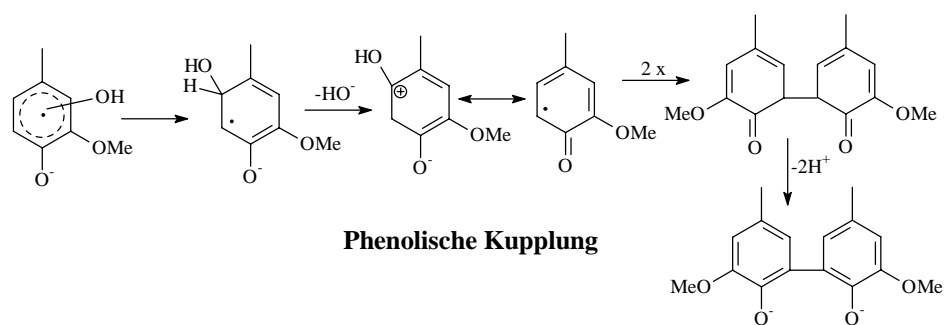


Abbildung 19: Mögliche Reaktionen des Hydroxylradikals nach Gierer¹¹⁹

Hydroxylradikale reagieren sehr schnell mit Hydroperoxiden und Wasserstoffperoxid, wobei die entsprechenden Peroxyradikale und Wasser bzw. Hydroxidionen gebildet werden. Man kann also sagen, dass diese Per-Verbindungen als Radikalfänger wirken können¹²¹.

Die am leichtesten zu oxidierenden Strukturen innerhalb der Kohlenhydrate stellen die reduzierenden Endgruppen dar. Die Oxidation erfolgt hier im Alkalischen schon bei Zimmertemperatur. Man geht davon aus, dass die z.B. durch Sauerstoff gebildeten Hydroperoxide ausschließlich zu den in Abbildung 20 dargestellten Strukturen fragmentieren. Durch Dehydratisierung der Hydroperoxide entsteht ein α,β -Dicarbonyl, das im Basischen entsprechend der Benzilsäure-Umlagerung reagiert.

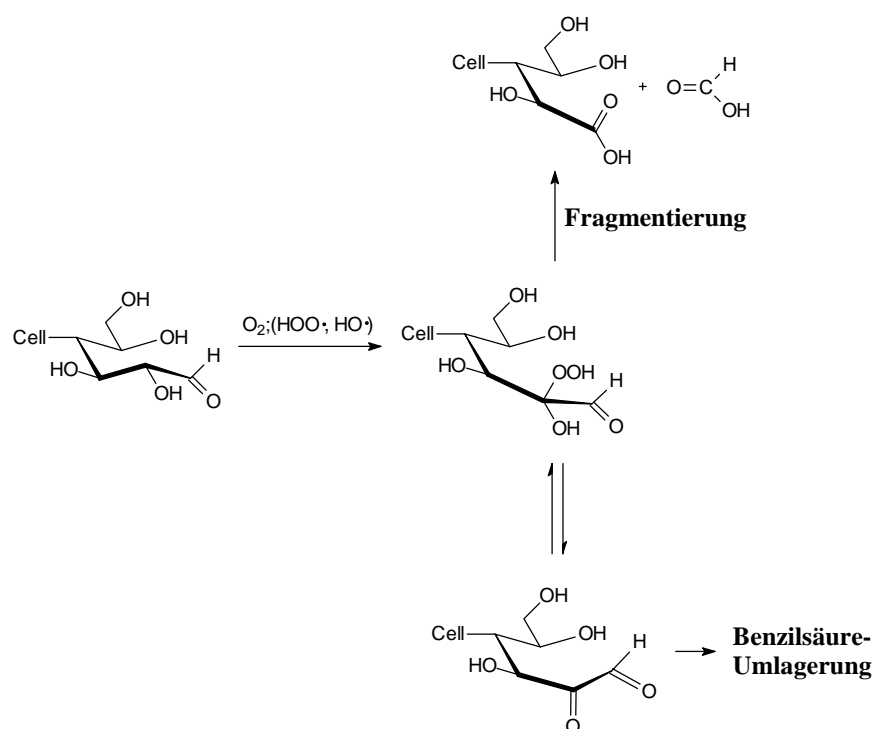


Abbildung 20: Oxidation der reduzierenden Endgruppen

Beide Mechanismen führen zu Aldonsäure-Endgruppen, die die Kohlenhydrate gegenüber alkaliinduzierter stufenweiser Depolymerisation (peeling) stabilisieren. Der Mechanismus der peeling-Reaktion ist in Abbildung 21 dargestellt. Nach Samuelson¹²² ist die peeling-Reaktion jedoch innerhalb der Sauerstoff-Stufe nur von geringer Bedeutung.

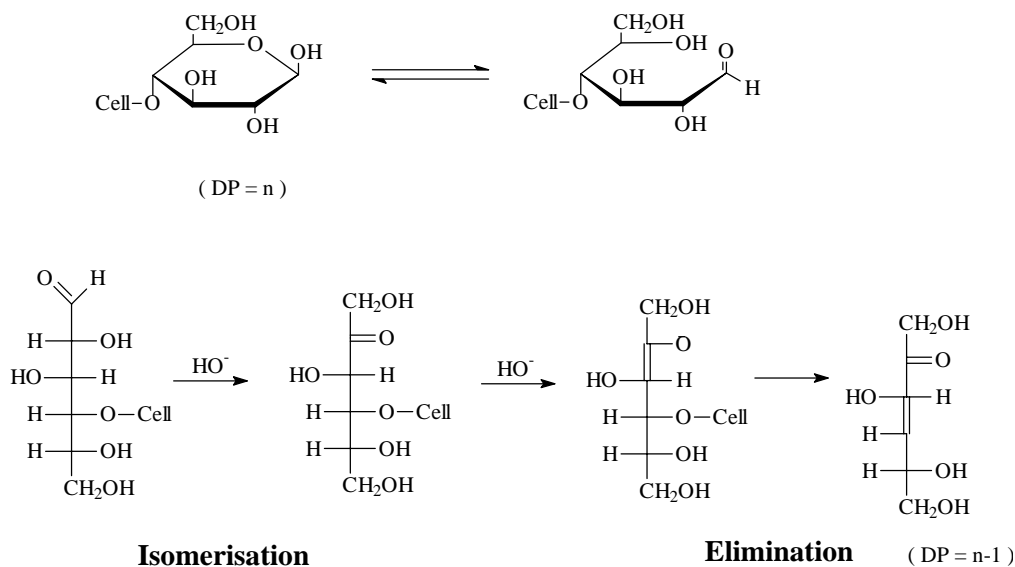


Abbildung 21: Peeling-Reaktion von Kohlenhydraten im Alkalischen¹²³

Neben den reduzierenden Endgruppen können auch die Hydroxylgruppen der

Polysaccharidketten oxidiert werden. Nach Gratzl¹²¹ geschieht die Oxidation ausschließlich durch Hydroxylradikale und führt über Carbonyl- und Ketolstrukturen zu einer β -Eliminierung (Abbildung 22).

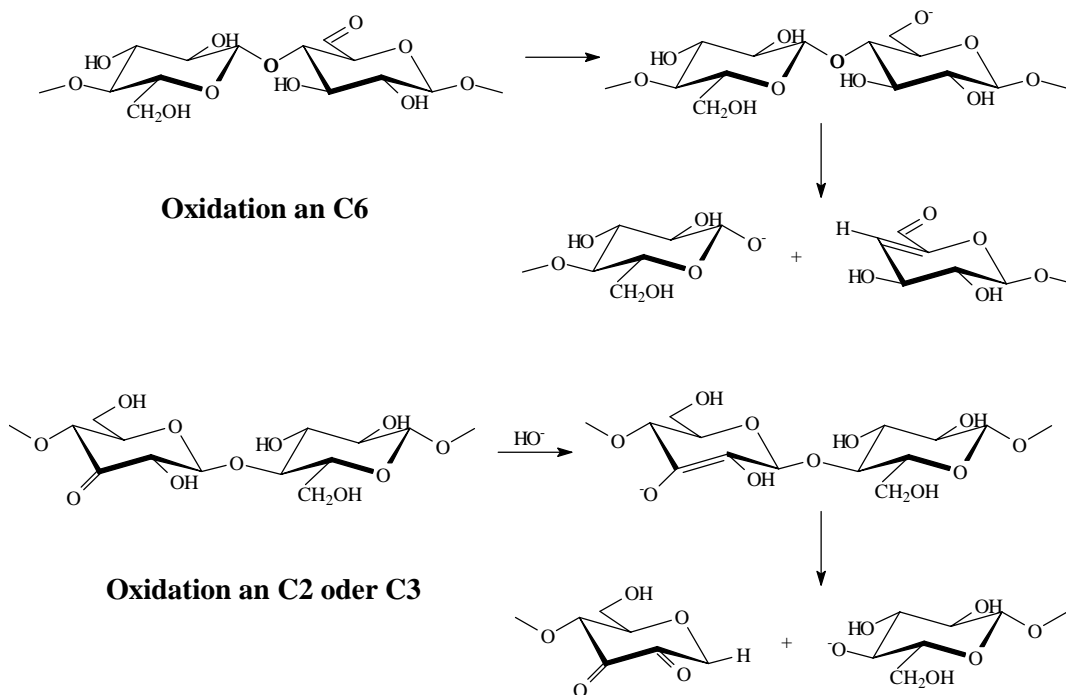


Abbildung 22: Spaltung der Polysaccharidketten durch β -Eliminierung

Yasumoto et al.¹²⁴ stellten allerdings bei Untersuchungen mit Modellverbindungen fest, dass der Abbau der Cellulose durch bestimmte aktivierte Ligninspezies beschleunigt wird. Es wird jedoch keine Aussage darüber gemacht, wie diese Ligninverbindungen innerhalb der Sauerstoff-Stufe gebildet werden.

2.3.2 Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoff-Stufe (EOP-Stufe)

In der Literatur liegen keine Untersuchungen bezüglich der Reaktionsmechanismen in einer peroxidverstärkten Sauerstoff-Stufe vor. Da jedoch in einer Sauerstoff-Stufe immer auch Peroxid gebildet wird und in einer Peroxid-Stufe immer Sauerstoff, kann man davon ausgehen, dass alle in diesen Stufen auftretenden Reaktionen auch in der EOP-Stufe auftreten. Wie in Kapitel 2.3.1 erwähnt, kann Wasserstoffperoxid in einer Sauerstoff-Stufe als Radikalfänger für Hydroxylradikale wirken. Da diese Radikale maßgeblich für den Celluloseabbau sind, kann durch H_2O_2 -Zusatz zur Sauerstoff-Stufe der Kettenabbau reduziert und damit die Viskosität der Zellstoffe erhöht werden¹²¹. Für Reaktionsmechanismen des Peroxids vergleiche Kapitel 2.3.5.

2.3.3 Ozon-Stufe (Z-Stufe)

Allgemein lassen sich die Reaktionen des Ozons in zwei Kategorien, ionische und radikalische einteilen. Abbildung 23 zeigt die in der Ozonstufe vorliegenden reaktiven Spezies. Anhand dieser Abbildung wird deutlich, dass auch in der Z-Stufe zu einem nicht unbedeutendem Teil die gleichen reaktiven Spezies wie in der O-Stufe auftreten (Abbildung 17).

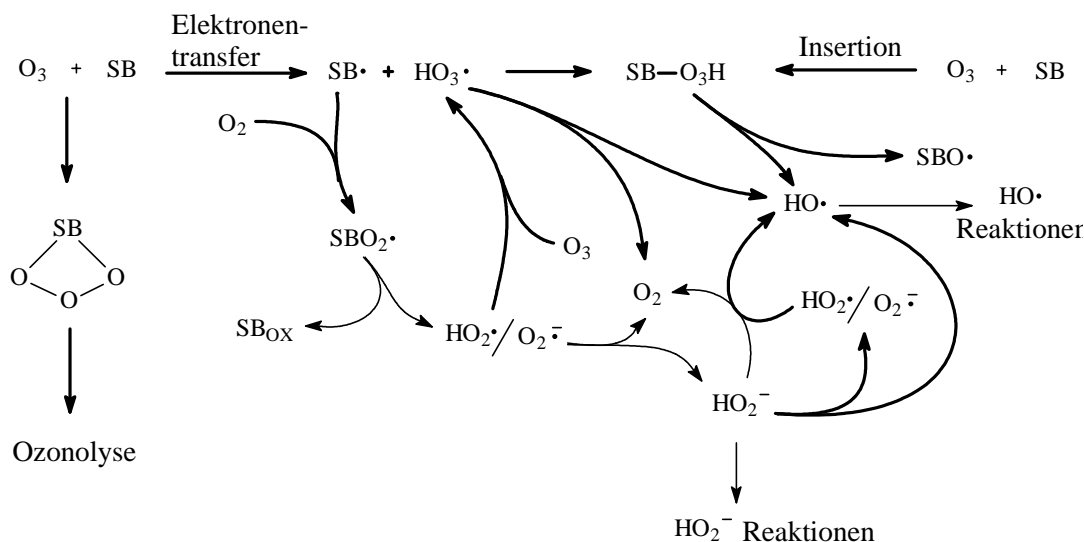


Abbildung 23: Reaktionsschema der in der Ozonstufe auftretenden reaktiven Spezies nach Gierer¹¹⁹

Das Ozonmolekül reagiert bevorzugt als elektrophiles Agens und hat eine starke Tendenz, elektrophile Additionsreaktionen einzugehen. Es werden sehr selektiv ungesättigte Strukturen und funktionelle Gruppen wie Alkohole, Carbonyle und Ether angegriffen. Die ionischen Reaktionen laufen dabei sehr schnell, innerhalb weniger Sekunden, ab¹²¹. Aliphatische Doppelbindungen und aromatische Strukturen werden bevorzugt nach dem Grigee-Mechanismus oxidiert (Abbildung 24).

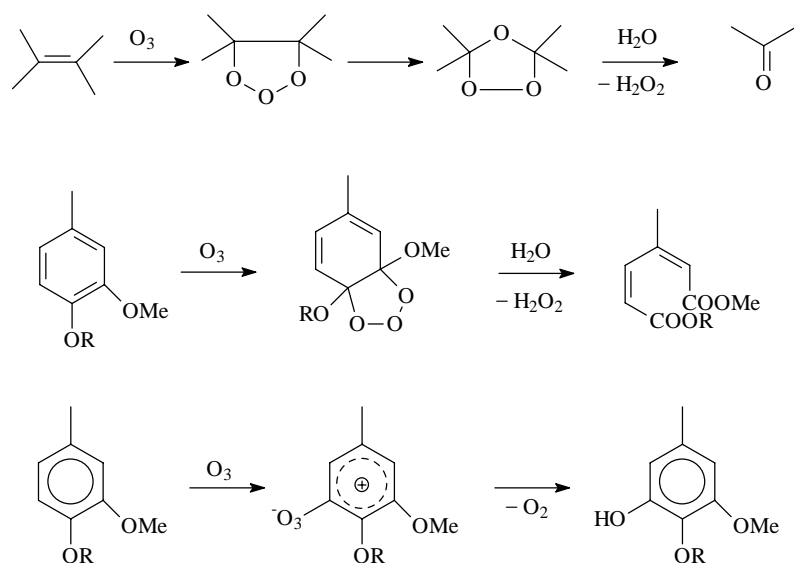
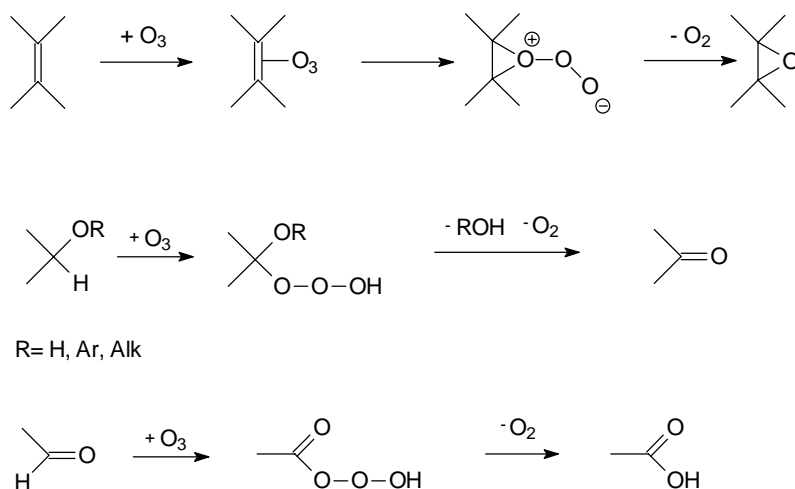


Abbildung 24: Reaktionen des Ozons mit ungesättigten Strukturen¹²⁵

Die Oxidation von Alkohol-, Ether- und Carbonylstrukturen erfolgt durch eine Insertion, die zu Hydrotrioxiden führen, welche unter Abspaltung von Sauerstoff fragmentieren (Abbildung 25).



R= H, Ar, Alk

Abbildung 25: Insertionsreaktionen des Ozon

Nach dem gleichen Mechanismus werden auch glucosidische Strukturen ozonisiert (Abbildung 26).

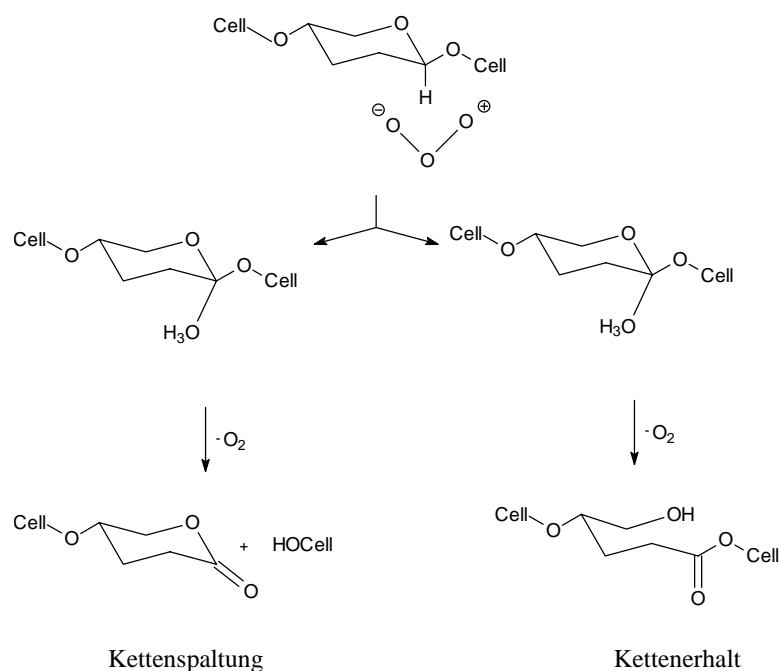


Abbildung 26: Ozonisierung glukosidischer Strukturen nach Gratzl¹²⁵

In der linken Hälfte von Abbildung 26 ist die Spaltung der Cellulosekette durch Ozon dargestellt. Chirat und Lachenal¹²⁶ gehen in ihrer Arbeit von einem anderen Mechanismus aus. Da sie in Experimenten mit Modellschubstanzen nur sehr wenige Lactongruppen fanden, favorisieren sie einen Angriff des Ozons direkt am glucosidischen Sauerstoffatom. Die Autoren sagen auch, dass der Abbau der Cellulose durch die Anwesenheit von Lignin gehemmt wird, da das Ozon ca. 100 bis 1000 mal schneller mit Ozon als mit Cellulose reagieren würde. In anderen Untersuchungen^{127,128,129} wurde jedoch festgestellt, dass bestimmte Gruppen innerhalb des Lignins, besonders phenolische Strukturen, den Abbau der Cellulose sogar beschleunigen, da sie stark zur Bildung von Hydroxylradikalen beitragen. Griffin et al.¹³⁰ haben zudem gefunden, dass die Cellulose nur in der Reaktionsfront, in der auch Lignin abgebaut wird, angegriffen wird. Der Abbau der Cellulose durch Hydroxylradikale ist in Abbildung 22 dargestellt. Hydroxylradikale entstehen prinzipiell in der Ozonstufe durch die Instabilität des Ozons und der bei der Ozonisierung auftretenden intermediären Polyoxide, die eine hohe Tendenz zur homolytischen Spaltung besitzen.

2.3.4 Chlordioxid-Stufe (D-Stufe)

Es wird angenommen, dass die Initiierung der Chlordioxidbleiche durch eine Abstraktion eines Elektrons von phenylischen Systemen durch das Chlordioxid geschieht^{131,132}. Die so gebildeten kationischen Aryl- oder Phenoxyradikale addieren dann in einem zweiten Schritt ein ClO_2 -Molekül. Die sich daran anschließenden Reaktionen und Fragmentierungen sind in Abbildung 27 und Abbildung 28 schematisch dargestellt. Prinzipiell können sie in die drei Parallelreaktionen Demethylierung, Bildung von p-Quinonen und Bildung von Muconsäureestern unterteilt werden. Nach Ni et al.¹³² ist die Demethylierung dabei die am häufigsten ablaufende Reaktion.

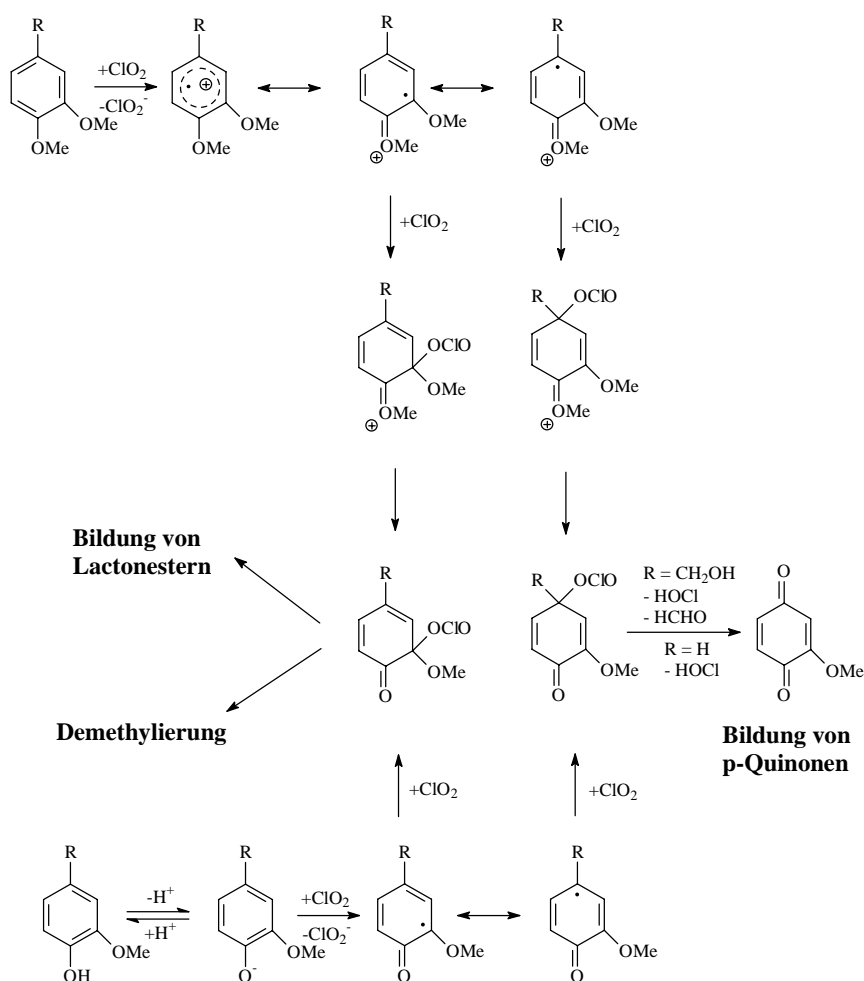


Abbildung 27: Reaktionen des Chlordioxids mit Lignin

In kleinerem Umfang findet auch noch eine Spaltung der $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$ -Bindung und eine Seitenkettenoxidation statt¹³³.

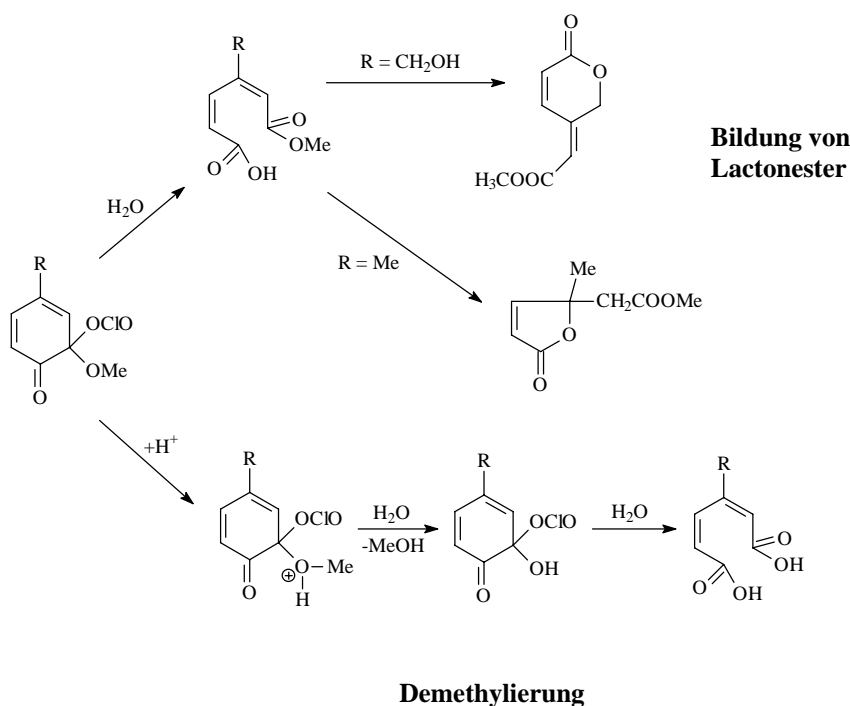


Abbildung 28: Reaktionen des Chlordioxids mit Lignin

Das Chlordioxid bildet während der Bleiche eine Reihe von Zerfalls-, Reduktions- und Disproportionierungsprodukten. So entstehen Chloride, Chlorate, Chlorite, Hypochlorite und elementares Chlor¹³⁴. Das Hypochlorit ist ein sehr reaktives Bleichagens, das auch nicht-phenolische Ligninstrukturen oxidiert und diese so einer Reaktion mit Chlordioxid zugänglich macht¹³⁵. Durch das in der Bleichlösung vorhandene Chlor findet auch eine Chlorierung des Lignins statt, was zu einem Anstieg des AOX-Wertes in den Bleichlaugen führt. In mehreren Untersuchungen^{136,137,138,139} wurde festgestellt, dass die Toxizität dieses Abwassers sehr gering ist, da durch die geringe Konzentration chlorierender Agenzien keine Mehrfachchlorierungen stattfinden.

Innerhalb der Chlordioxid-Stufe wird die Cellulose hauptsächlich durch das während der Bleiche entstehende Hypochlorit abgebaut. Dabei kann es nach einer Oxidation der Hydroxylgruppen zu einer Spaltung der 1,4- β -glucosidischen Bindung und anschließender Generierung von Aldosen und Aldonsäuren kommen (Abbildung 22). Ebenso möglich ist eine saure Hydrolyse, da der pH-Wert der Bleichlösung bei fortschreitender Dauer, infolge von Salzsäurebildung, immer weiter abfällt. Da der Rückgang der Viskosität innerhalb einer D-Stufe jedoch sehr gering ist¹²², kann davon ausgegangen werden, dass diese Reaktionen nur am Rande auftreten.

2.3.5 Wasserstoffperoxid-Stufe (P-Stufe)

Während die Delignifizierung das Hauptziel der ersten Bleichstufen darstellt, ist man bei der Bleiche mit Wasserstoffperoxid als Endbleiche bestrebt, Chromophore (Chinone, Enone) im Restlignin selektiv zu entfernen. Dies wird durch das Hydroperoxidanion erzielt, das sich als nukleophiles Agens bevorzugt an die ungesättigten Grenzstrukturen unter Bildung von Hydroperoxiden anlagert, die zu ungefärbten Produkten fragmentieren (Abbildung 29).

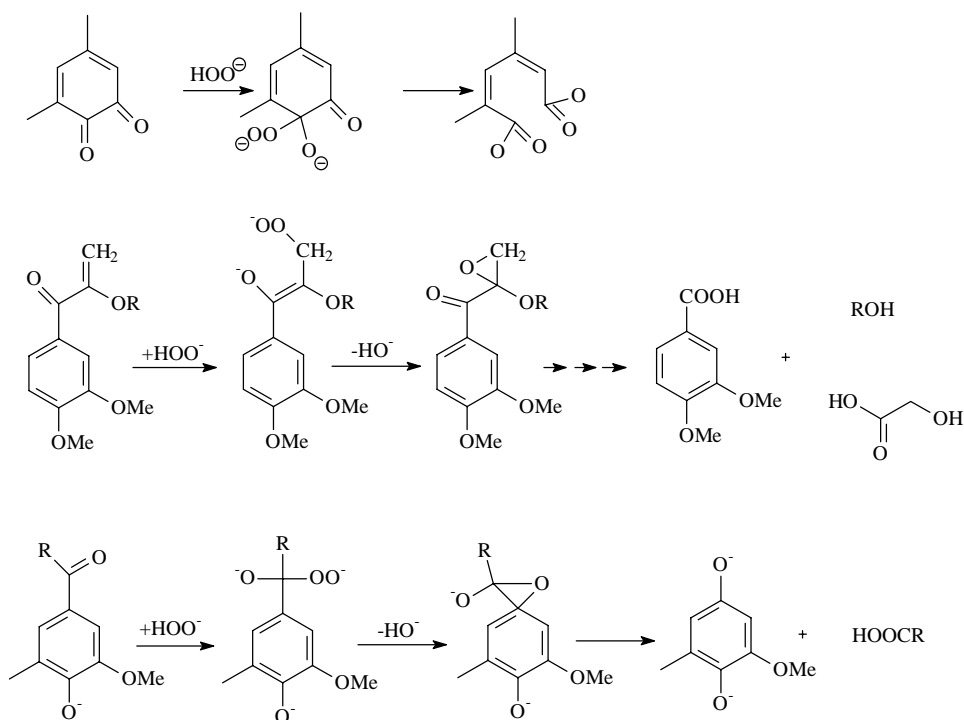


Abbildung 29: Reaktionen von Quinonen und konjugierten Carbonylen in der P-Stufe¹¹⁷

Im Gegensatz zu den ionischen Reaktionen in der Ozonstufe verlaufen diese relativ langsam¹²¹, was zu langen Reaktionszeiten in der P-Stufe führt. Wasserstoffperoxid und die von ihm gebildeten Hydroperoxide sind unter den herrschenden Bedingungen nur beschränkt stabil und können homolytisch und heterolytisch zerfallen. So werden unter anderem Hydroxylradikale und Sauerstoff gebildet. Generell kann ausgesagt werden, dass in der Sauerstoff-Stufe und der Peroxid-Stufe dieselben reaktiven Agenzien vorliegen (Abbildung 17), allerdings in unterschiedlichen Konzentrationen. Besonders durch das Hydroxylradikal kann es zu einem Abbau der Cellulose kommen (Abbildung 22), ebenso möglich ist eine peeling-Reaktion (Abbildung 21). Je nach Einstellung der Verfahrensparameter kann eine P-Stufe ligninerhaltend und ligninentfernend sein. Laut Gellerstedt¹⁴⁰ und Lachenal¹⁴¹ sind für die ligninentfernende Bleiche radikalische Reaktionen notwendig.

3 Technologie der Bleiche

3.1 Großtechnische Durchführung der Bleichstufen

3.1.1 Sauerstoff-Stufe

Zu Beginn der 70er Jahre wurde die alkalische Sauerstoffstufe als Ersatz für die Chlorstufe in den Bleichprozess integriert. In den meisten Zellstofffabriken Europas stellt die Delignifizierung mit der O-Stufe bereits den Stand der Technik dar. Industriell werden Sauerstoffbleichen dabei entweder im Hochkonsistenzbereich (HC) bei einer Stoffdichte von 30-35% oder im Mittelkonsistenzbereich (MC) bei 10-14% Stoffdichte durchgeführt. In den letzten Jahren wurden allerdings fast ausschließlich MC-Bleichstufen neu eingeführt, wobei vermehrt auch zweistufige Sauerstoffbleichen zur Anwendung kommen^{142,143}. Neuere Untersuchungen haben außerdem ergeben, dass die höchste Selektivität bei ca. 12% Stoffdichte liegt¹²³. Die Natronlauge und der Sauerstoff werden nacheinander in high-shear-Mischern mit dem Zellstoff vermischt und das Gemisch in einen aufwärtsfließenden Bleichturm gepumpt. Die meisten Sauerstoffstufen arbeiten mit einem Sauerstoffüberdruck, da der Sauerstoff nur eine geringe Löslichkeit in Wasser besitzt. In Sulfitzellstoff-Fabriken werden jedoch sehr häufig sogenannte hydrostatisch wirkende Bleichtürme eingesetzt. Der sich im Turm aufbauende Druck resultiert hier ausschließlich aus dem hydrostatischen Druck. Mit der Natronlauge werden dem Zellstoff sogenannte Degradationsinhibitoren zugesetzt, die die Selektivität innerhalb der Bleiche erhöhen sollen. Am häufigsten wird MgSO_4 eingesetzt, aber auch Antrachinone und Wasserglas kommen zum Einsatz¹²³. Diese Additive wirken dabei entweder als Radikalfänger oder sie stabilisieren die während der Bleiche gebildeten Per-Verbindungen. Allgemein wird die Reaktion in zwei Abschnitte unterteilt. Gearbeitet wird mit Reaktionszeiten von 60-90 min, 2-4% Natronlauge bezogen auf Zellstoff und Temperaturen von 85-120°C. Mit diesen Randbedingungen kann, je nach verwendeter Holzart und Aufschluss, eine Delignifizierung von 40-55% erreicht werden.

3.1.2 Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoff-Stufe

Die EOP-Stufe ist eine Weiterentwicklung der Sauerstoff-Stufe und stellt deshalb verfahrenstechnisch dieselben Ansprüche. Der Vorteil dieser Stufe ist, dass bei geringeren Temperaturen und mit weniger Natronlauge gearbeitet werden kann. Eingesetzt werden Wasserstoffperoxidmengen von 0,2-1,5% bezogen auf Zellstoff^{144,145}. Im Gegensatz zur Sauerstoffstufe kann die EOP-Stufe auch im Säuren

(unter pH 4) bei gleicher Delignifizierungsleistung (ca. 50%) betrieben werden¹⁴⁶.

3.1.3 Ozonstufe

Die Zellstoffbleiche mit Ozon ist seit langem bekannt^{147,148}. Da das Ozon die Faser jedoch stark angreift und so zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt, wird Ozon erst seit der Substitution von Chlor durch andere Bleichmittel großtechnisch eingesetzt. Ein weiterer Nachteil der Ozonbleiche ist die hohe Aggressivität, die eine teure anlagentechnische Ausstattung nötig macht. Aus diesen Gründen existierten 1994 nur 11 großtechnische Ozonbleichen¹⁴⁹. Eingesetzt wird Ozon vor allem in TCF-Fabriken, die hochweisse Zellstoffe herstellen. Ähnlich der Sauerstoffstufe existieren Hochkonsistenz- (HC-) und Mittelkonsistenz- (MC) Anlagen, wobei die MC-Anlagen dominieren¹⁴³. Die höchste Effizienz des Ozons liegt bei ca. 40-50% Stoffdichte, im Mittelkonsistenzbereich werden dagegen bessere Ausbeuten erreicht¹⁵⁰. Im allgemeinen wird die Ozonbleiche bei Raumtemperatur (20-25°C) durchgeführt, da bei erhöhten Temperaturen der Zerfall von Ozon in Wasser beschleunigt wird. Die beste Selektivität und Effizienz ergibt sich bei pH-Werten um pH 2-3. Es wird in der Literatur eine Vielzahl von Additiven genannt, die die Selektivität der Ozonbleiche verbessern sollen¹⁵¹, bisher wurden jedoch noch keine kommerziell praktikablen Möglichkeiten gefunden. Für eine HC-Bleiche wird der Zellstoff angesäuert, auf die gewünschte Konsistenz abgepresst und zur Vergrößerung der Oberfläche geflufft. Anschließend gelangen die Flocken in einen Gasphasenreaktor. Die Verweildauer liegt bei wenigen Minuten. Da Ozon eine sehr schlechte Löslichkeit in Wasser hat, wird bei der MC-Bleiche mit einem Ozonüberdruck gearbeitet. Nach dem Absäuern des Zellstoffes wird das Ozon unter Druck in einem high-shear-Mischer mit dem Zellstoff gemischt und in einen aufwärtsfließenden Bleichturm gepumpt. Auch hier liegt die Verweildauer bei wenigen Minuten. Die Ozonstufe kann an vielen Stellen in eine Bleichsequenz integriert werden. Allgemein kann jedoch gesagt werden, dass Ozon nie als erste oder letzte Bleichstufe eingesetzt wird^{152,143}.

3.1.4 Chlordioxidstufe

Die Chlordioxidstufe wird in Nordamerika seit 1946 großtechnisch angewendet und besitzt dort und in Skandinavien immer noch eine große Bedeutung. Zu Beginn des großtechnischen Einstzes wurde Chlordioxid dabei der Chlorstufe in geringen Mengen (bis 25%) zugesetzt. In Folge der Umstellung auf elementarchlorfreie Bleichen wurde das Chlor vollständig durch Chlordioxid ersetzt. In Deutschland produziert seit

1999/2000 eine Fabrik (Sulfat-)Zellstoff, der auch mit Chlordioxid gebleicht ist. Die Chlordioxidbleiche wird typischerweise als Mittelkonsistenzbleiche durchgeführt, die Stoffdichte liegt zwischen 10 und 16%. Verwendet werden Bleichtürme, wobei meistens zwei Türme direkt hintereinandergeschaltet werden. Im ersten fließt das Bleichgut aufwärts und im zweiten abwärts. Die Verweildauer im ersten Bleichturm liegt in der Regel bei 30 min, die im zweiten Turm bei 2,5 Stunden. Da der pH-Wert durch die Bildung von Salzsäure während der Reaktion stark absinkt, muss der für die Bleiche optimale End-pH von 3,5 bis 4 mit Natronlauge eingestellt werden. Die Bleichtemperatur liegt bei den meisten Anlagen bei 70°C. In einigen Fabriken wird am Ende des zweiten Bleichturms der pH-Wert auf 6-7 angehoben, um das nicht abreagierte ClO_2 in Natriumchlorit umzuwandeln, das wesentlich weniger korrosiv ist.

3.1.5 Wasserstoffperoxid-Stufe

Die Bleiche mit Wasserstoffperoxid stellt unter den sauerstoffbasierenden Bleichmitteln das erste auf Sauerstoff basierende Bleichverfahren dar, das in die klassischen Bleichsequenzen mit chlorhaltigen Chemikalien integriert wurde. Wie bei allen anderen Bleichstufen besteht die Möglichkeit einer MC- und einer HC-Bleiche, wobei die MC-Bleichen aufgrund des apparativen Aufwandes bevorzugt werden. Verwendet werden auch hier Bleichtürme verwendet in denen das Bleichgut aufwärts fließt. Da die Reaktionen in der P-Stufe sehr langsam ablaufen (vgl. Kapitel 2.3.5), wird, um die Reaktionszeit zu verkürzen, mit Temperaturen bis zu 90°C gearbeitet. Je nach herrschender Temperatur betragen die Verweilzeiten 2-4 Stunden, in Ausnahmen auch länger. Um eine ausreichend große Dissoziation des Wasserstoffperoxids in das Perhydroxylanion zu gewährleisten, ist ein pH-Wert um 11 erforderlich. Dieser Wert muss jedoch individuell angepasst werden, da ein zu hoher pH-Wert zu einer Alkalivergilbung führen kann. Da die Anwesenheit von freien Schwermetallionen zu einer katalytischen Zersetzung des Peroxids führt, was sowohl eine deutliche Verschlechterung der Zellstoffeigenschaften als auch einen höheren Peroxidverbrauch zur Folge hat, wird der P-Stufe in der industriellen Anwendung meist eine Behandlung mit Komplexbildnern (z.B. EDTA, DTPA) vorgeschaltet.

3.2 Eigene Untersuchungen

3.2.1 Durchführung der Bleichversuche

Die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Bleichstufen wurden in Anlehnung an

den großtechnischen Maßstab gewählt und für jede Bleichstufe ein Versuchsplan mit Hilfe eines Programms zur statistischen Versuchsplanung erstellt. Zur Beurteilung der Abhängigkeiten der Messgrößen von den variablen Verfahrensparametern wurde das Ergebnis der statistischen Auswertung herangezogen. Dabei wird die Abhängigkeit von einer Variablen aus der Gesamtdatenmenge errechnet, wobei der Einfluss der anderen Variablen herausgemittelt wird.

3.2.1.1 Sauerstoff-Stufe

Die Reaktionsbedingungen für die Sauerstoff-Stufe wurden in Anlehnung an die im technischen Maßstab gewählt, wobei aber aus apparativen Gründen bei einer Stoffdichte von 5% gearbeitet werden musste. In der folgenden Tabelle 3 sind die Versuchsbedingungen wiedergegeben.

Tabelle 3: Variable Reaktionsbedingungen der Sauerstoff-Stufe

Temperatur [°C]	Bleichdauer [min]	Natronlaugenkonzentration [% bezogen auf Zellstoff]
80-95	30-120	1-4

Um einen hydrostatisch wirkenden Bleichturm zu simulieren, wurde jeweils ein Drittel der Reaktionszeit mit 3 bar Sauerstoffdruck und zwei Drittel der Reaktionszeit drucklos gearbeitet. Während der gesamten Bleichdauer wurde der Faserstoff mit 300 U/min gerührt.

Für den Ausgangszellstoff für die sich an die O-Stufe anschließende Ozonstufe wurden folgende Reaktionsbedingungen gewählt:

Temperatur: 95°C

Bleichdauer: 120 min

Natronlaugenkonzentration: 3,5% bezogen auf Zellstoff

3.2.1.2 Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoff-Stufe

Die EOP-Stufe wurde im gleichen Druck-Rühr-Reaktor durchgeführt wie die O-Stufe. Die Stoffdichte lag ebenfalls bei 5%, jeweils ein Drittel der Reaktionszeit wurde mit 3 bar Sauerstoffdruck und zwei Drittel der Reaktionszeit drucklos gearbeitet. Während

der gesamten Bleichdauer wurde der Faserstoff mit 300 U/min gerührt. In Tabelle 4 sind die variablen Reaktionsbedingungen dargestellt.

Tabelle 4: Variable Reaktionsbedingungen der EOP-Stufe

Temperatur [°C]	Bleichdauer [min]	NaOH-Konzentration [% bez. auf Zellstoff]	H ₂ O ₂ -Konentration [% bez. auf Zellstoff]
75-95	30-120	1-2	0,5-1,5

Für den Ausgangszellstoff für die sich an die EOP-Stufe anschließende Chlordioxidstufe wurden folgende Reaktionsbedingungen gewählt:

Temperatur: 75°C

Bleichdauer: 120 min

NaOH-Konzentration: 2% bezogen auf Zellstoff

H₂O₂-Konzentration.: 1% bezogen auf Zellstoff

3.2.1.3 Ozonstufe

Die Ozonstufe wurde aus apparativen Gründen im HC-Bereich bei 38-40% Stoffdichte durchgeführt. Als Ausgangszellstoff diente ein durch eine Alkali/Sauerstoffstufe delignifizierter Fichtensulfitzellstoff (vgl. Kapitel 3.2.1.1). Die Bedingungen der Ozonbleichstufe sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Variable Reaktionsbedingungen in der Z-Stufe

Ozonkonzentration [% bezogen auf Zellstoff]	pH-Wert
0,5-1,5	2-4

Die Verweilzeit richtete sich nach der Ozonmenge und lag zwischen 6 und 22 min. Gearbeitet wurde bei Raumtemperatur (22-25°C). Für den Ausgangszellstoff für die nachfolgende Peroxidstufe wurden folgende Bleichbedingungen gewählt:

Ozonkonzentration: 1%

pH-Wert: 3

3.2.1.4 Chlordioxidstufe

Die Chlordioxidstufe wurde im Mittelkonsistenzbereich bei 10% Stoffdichte und einer Bleichdauer von drei Stunden durchgeführt. Die Temperatur lag konstant bei 70°C. Als Ausgangszellstoff wurde ein EOP-gebleichter Fichtensulfitzellstoff verwendet (vgl. Kapitel 3.2.1.2.). Die variablen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Variable Reaktionsbedingungen in der D-Stufe

Chlordioxidkonzentration [% bezogen auf Zellstoff]	Anfangs-pH-Wert
0,6-1	2-6

Für den Ausgangszellstoff für die nachfolgende Peroxidstufe wurden folgende Bleichbedingungen gewählt:

ClO₂-Konzentration: 0,8%

Anfangs-pH-Wert: 4

3.2.1.5 Wasserstoffperoxid-Stufe

Für beide Wasserstoffperoxidstufen wurden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt. Als Ausgangszellstoff wurde zum einen O-Z (Kapitel 3.2.1.3) und zum anderen EOP-D (Kapitel 3.2.1.4) gebleichter Fichtensulfitzellstoff verwendet. Die Stoffdichte betrug bei allen Reaktionen konstant 10%. In Tabelle 7 sind die variablen Reaktionsbedingungen aufgeführt.

Tabelle 7: Variable Reaktionsbedingungen in der P-Stufe

Temperatur [°C]	Bleichdauer [min]	NaOH-Konzentration [% bez. auf Zellstoff]	H ₂ O ₂ -Konzentration [% bez. auf Zellstoff]
75-95	120-240	0,75-2,5	1-3

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Sauerstoff-Stufe

4.1.1 Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.1.1.1 Kappazahlen

Wie in Abbildung 30 zu sehen ist, hat die Erhöhung der Laugenkonzentration zunächst eine hohe, bei höheren Konzentrationen aber praktisch keine Wirkung auf die Delignifizierung.

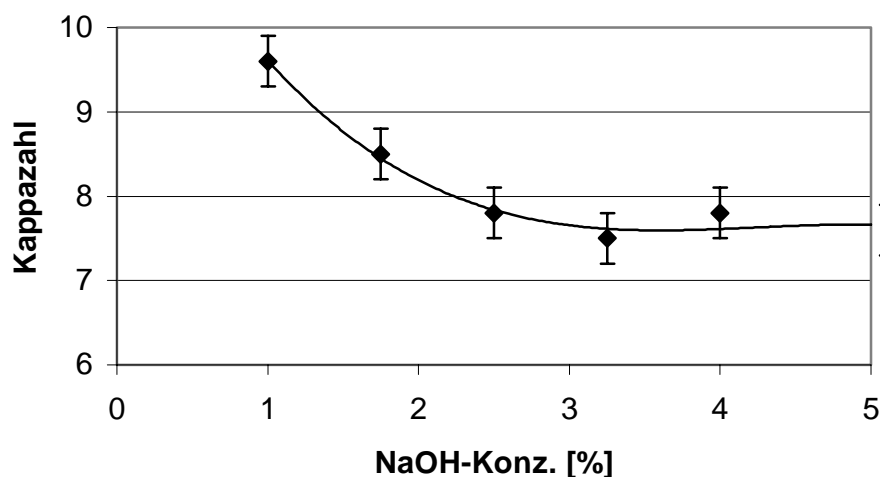


Abbildung 30: Einfluss der Natronlaugenkonzentration auf die Delignifizierung in der O-Stufe

Das Lignin in Sulfitzellstoffen weist eine hohe Anzahl von Sulfonsäuregruppen auf¹⁵³, durch die das Sulfitlignin wesentlich hydrophiler ist als das Sulfatlignin (in Sulfatzellstoffen stammen bis zu 90% der sauren Gruppen von Hexenuronsäuren des Xylans¹⁵⁴). Auch ist bekannt, dass das Sulfitlignin infolge der sauren Kochbedingungen stärker abgebaut wird und deshalb geringe Molmassen aufweist. Nach Jayme und von Köppen³⁴ liegt der Großteil des Restlignins in Sulfitzellstoffen in der Nähe der Mittellamelle vor, wodurch eine Extraktion weiter begünstigt wird. Die hohe Hydrophilie des Sulfitlignins zeigt sich darin, dass schon bei milden Reaktionsbedingungen in einer O-Delignifizierung die Kappazahl von 15 (ungebleicht)

auf ca. 10 abfällt. Dass eine Erhöhung von 2,5 auf 4% Natronlauge nicht mehr zu einer weiteren Abnahme der Kappazahl führt (Abbildung 30), kann man zum einen darauf zurückführen, dass die für die Reaktion des Sauerstoffes benötigte Basizität schon bei geringen Konzentrationen erreicht wird, zum anderen wird durch die gute Löslichkeit der Ligninsulfonsäure keine hohe Laugenkonzentration zum Extrahieren benötigt.

Wie beim Einfluss der Laugenkonzentration sinkt die Kappazahl schon bei der kürzesten Reaktionszeit (30 min) von 15 (ungebleicht) auf ca. 9.5. Zurückführen kann man diesen starken Rückgang auf eine sehr gute Delignifizierung innerhalb der ersten 10-15 Minuten^{123,155}. Daneben spielt sicherlich auch die Extraktion der durch den Aufschluss stark abgebauten Ligninanteile eine Rolle bei der anfänglichen Kappa-Reduktion. Bei Reaktionszeiten zwischen 30 min und 90 min sinkt die Kappazahl linear ab (Abbildung 31), eine Erhöhung der Reaktionszeiten über 90min hat keine weitere Kappa-Reduktion mehr zur Folge. Da der Sauerstoff fast nur mit Phenylgruppen reagiert, ist die Möglichkeit der Delignifizierung durch Oxidation begrenzt, außerdem ist Sauerstoff unter den angewandten Bedingungen nicht in der Lage, die Lignin-Polysaccharid-Bindungen zu spalten^{155,156}.

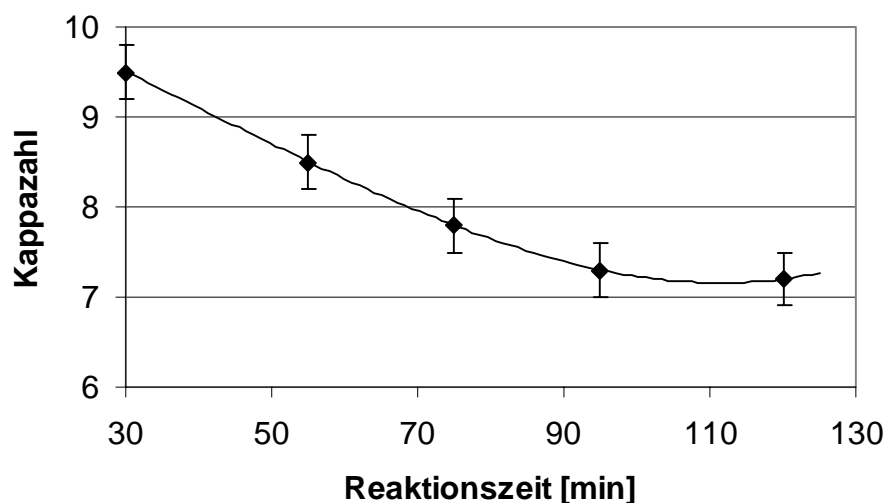


Abbildung 31: Abhängigkeit der Delignifizierung von der Bleichdauer in der O-Stufe

Im Gegensatz zu Reaktionszeit und Laugenkonzentration ist bei der Reaktionstemperatur kein Endpunkt der Delignifizierung zu erkennen. Die Kappazahl sinkt kontinuierlich mit steigender Temperatur ab (Abbildung 32). Begründet werden kann dies mit Radikalreaktionen, die bei höheren Temperaturen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Durch diese Reaktionen wird das Lignin weiter abgebaut und es können auch Lignin-Polysaccharid-Bindungen gespalten werden.

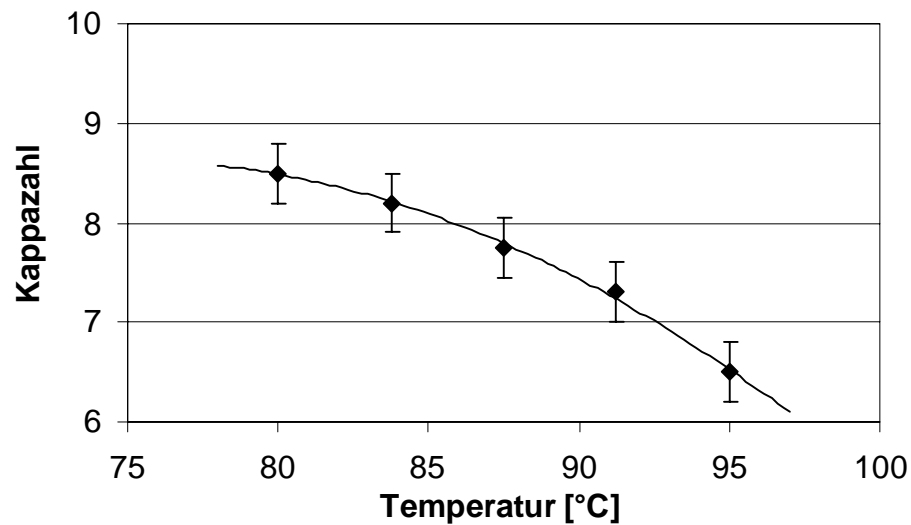


Abbildung 32: Abhängigkeit der Delignifizierung von der Bleichtemperatur in der O-Stufe

4.1.1.2 Saure Gruppen

Ein direkter Vergleich von Kappazahl und sauren Gruppen ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen beiden Größen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die meisten sauren Gruppen am Lignin lokalisiert sind und nicht wie im Sulfatzellstoff an den Polyosen. Analog der Kappazahl kommt es schon bei milden Reaktionsbedingungen zu einem Rückgang der sauren Gruppen von 91,2 mmol/kg (ungebleicht) auf 70-72mmol/kg.

In Abbildung 33 ist die Abhängigkeit der sauren Gruppen von der Natronlaugenkonzentration und der Temperatur dargestellt. Es zeigt sich eine ähnliche Entwicklung wie bei der Kappazahl. Erst bei sehr scharfen Reaktionsbedingungen kommt es zu Abweichungen. Das Ansteigen der sauren Gruppen kann darauf zurückgeführt werden, dass stark oxidierte vernetzte Lignine nicht mehr aus der Faser extrahiert werden. Außerdem werden bei diesen Bedingungen cellulosische Bestandteile der Faser angegriffen, was ebenfalls zur Bildung von sauren Gruppen führt.

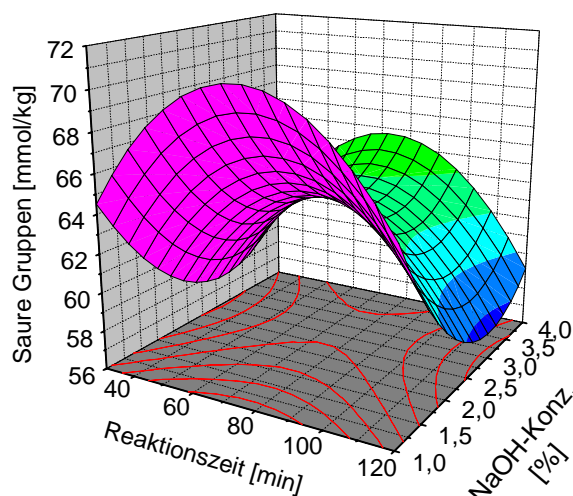


Abbildung 33: Abhängigkeit der sauren Gruppen von der Reaktionszeit und der Laugenkonzentration in der O-Stufe

4.1.1.3 Alkalilöslichkeiten

Nach Luce³⁸ ist in Sulfitnadelholz Zellstoffen sowohl das Xylan als auch das Glucomannan über den Faserquerschnitt gleichmäßig verteilt, wobei der Anteil an Glucomannan höher ist⁴⁷. Salmen³¹ stellte in einer Untersuchung fest, dass das Xylan eher mit dem Lignin und das Glucomannan eher mit der Cellulose assoziiert ist. Zurückzuführen ist dies auf den unterschiedlichen Aufbau der Polyosen. Das Xylan hat einen höheren mittleren Polymerisationsgrad, ist stärker verzweigt und bildet auch den Großteil der Lignin-Polysaccharid-Bindungen. Das Glucomannan besitzt wesentlich weniger Seitengruppen, und durch den hohen Anteil an Glucoseeinheiten ist die Affinität zur Cellulose größer.

Über die Veränderung des Polyosengehaltes in einer Sauerstoff-Stufe existieren in der Literatur kaum Angaben. Taylor¹⁵⁷ stellte fest, dass sich der CSB-Wert erhöht, wenn man ungebleichten Sulfitzellstoff mit NaOH extrahiert. Er führte das auf die Polyosen zurück, die durch die Behandlung gelöst werden. Als Maß für den Polyosenanteil im Fasermaterial wurde der in 18% NaOH lösliche Anteil des Zellstoffs (S_{18} -Wert) bzw. der komplementäre Wert des unlöslichen Anteils (R_{18} – Wert) bestimmt.

Im Vergleich zum ungebleichten Zellstoff erhöht sich der R_{18} -Wert schon bei einer kurzen Bleichdauer von 88 auf 89. Bei einer geringen Natronlaugenkonzentration bleibt

der R_{18} -Wert dann konstant. Ein Grund dafür kann sein, dass die durch den Sulfitaufschluss stark abgebauten Polyosen sofort in Lösung gehen. Nimmt man für die Polyosen eine analoge Polymerisationsgrad-Verteilung wie für die Cellulose über den Faserquerschnitt an¹, liegen die stark abgebauten Polyosen eher in den Außenbereichen der Faser, wodurch eine schnelle Lösung weiter begünstigt werden würde. Wird die Laugenkonzentration von 1% auf 4% erhöht, können auch längerkettige Polyosen gelöst werden (Abbildung 34). Da diese verstärkt innerhalb der S_2 -Wand vorliegen, muss die Faser erst quellen, um eine Lösung zu ermöglichen, daraus ergibt sich die gefundene Zeitabhängigkeit.

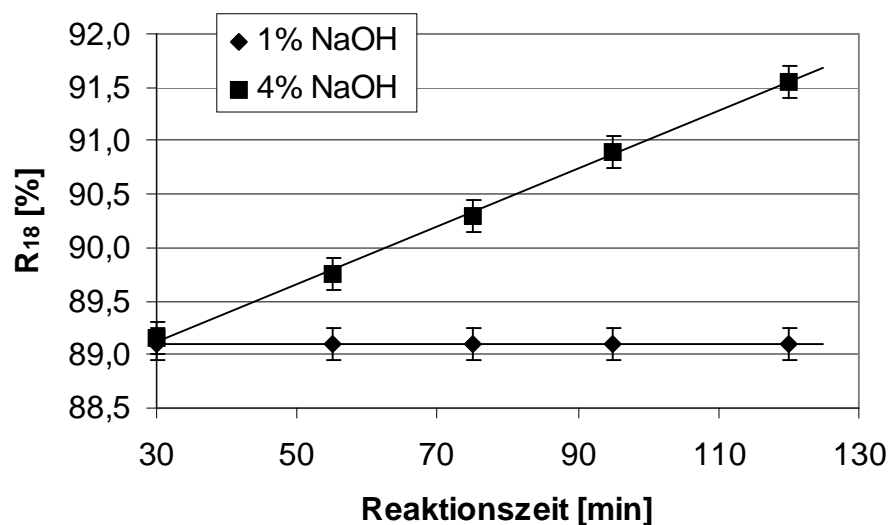


Abbildung 34: Abhängigkeit des R_{18} -Wertes von der Bleichdauer bei verschiedenen bei der O-Bleiche angewandten Laugenkonzentrationen

In analoger Weise lassen sich die Abhängigkeiten der Temperatur und der Reaktionszeit erklären (Abbildung 35). Bei milden Bedingungen ist es nicht möglich, längerkettige Polyosen zu lösen. Werden die Bedingungen verschärft, steigt die Löslichkeit sukzessive an, auch infolge von Abbaureaktionen.

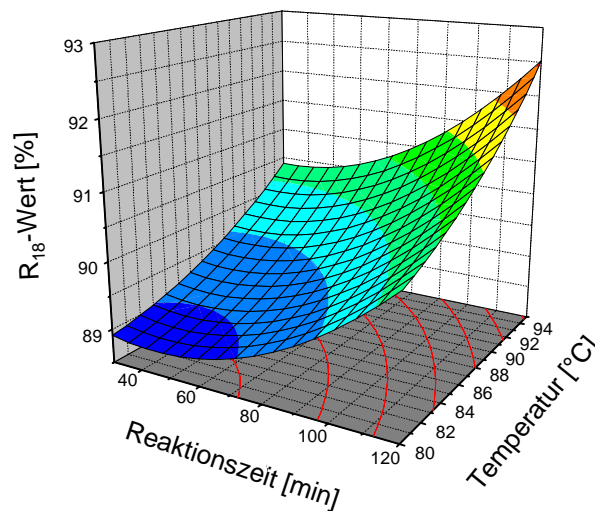


Abbildung 35: Abhängigkeit des R_{18} -Wertes von Bleichdauer und Temperatur in der O-Stufe

4.1.1.4 Grenzviskositätszahlen

Abbildung 36 zeigt die Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur. Deutlich zu erkennen ist der gegenläufige Einfluss der beiden Parameter. Zurückführen kann man dies auf den Abbau der Cellulose und das Herauslösen kurzkettiger Celluloseanteile und Polyosen, auf die die Verfahrensparameter einen unterschiedlichen Einfluss haben. Bei sehr kurzen Reaktionszeiten ($< 30\text{min}$) werden wahrscheinlich durch den Aufschluss stark abgebaute Anteile gelöst, was sich in einer Erhöhung der Grenzviskositätszahl und des R_{18} -Werts niederschlägt. Wird die Reaktionszeit verlängert, kommt es zu einem Abbau der Cellulose und dadurch zu einem Rückgang der Grenzviskositätszahl. Durch die relativ kurze Reaktionszeit können diese während der Bleiche abgebauten Anteile nicht herausgelöst werden und führen so zu einem Sinken der Grenzviskositätszahl des Zellstoffs. Bei langen Reaktionszeiten überwiegt hingegen das Lösen der abgebauten Anteile und die Grenzviskositätszahl steigt an.

Die Temperaturabhängigkeit zeigt eine genau entgegengesetzte Tendenz. Da wahrscheinlich das Lösen eine niedrigere Aktivierungsenergie benötigt als der Abbau der Cellulose, steigt die Grenzviskositätszahl zuerst mit steigender Temperatur an. Ab einer bestimmten Temperatur wird der Abbau durch Peeling- und Radikalreaktionen

stärker. Dabei kann man annehmen, dass es sich in der Sauerstoff-Stufe vorwiegend um einen Abbau vom Kettenende her handelt, da ein statistischer Abbau zu einem stärkeren Sinken der Grenzviskositätszahl führen sollte.

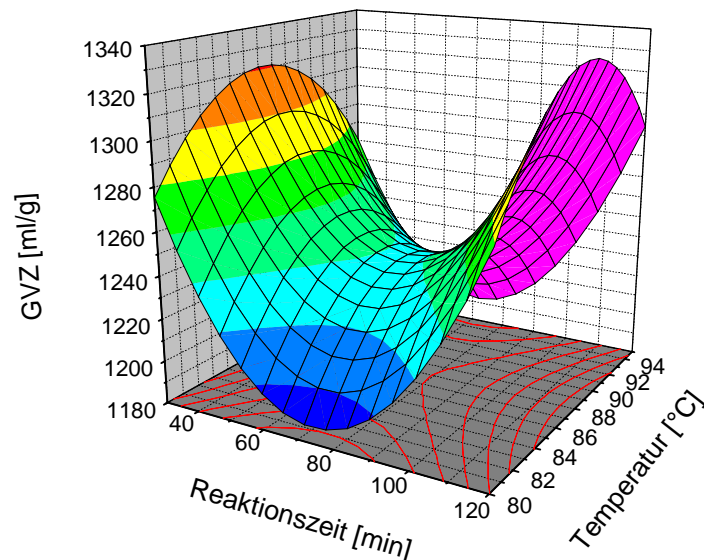


Abbildung 36: : Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von Bleichdauer und Temperatur in der O-Stufe

Abbildung 37 ist analog der Temperaturabhängigkeit zu erklären. Bei niedriger OH-Ionenkonzentration werden zuerst niedermolekulare, geladene Komponenten aus der Faser gelöst. Bei höherer Laugenkonzentration nimmt der oxidative Abbau zu. Dann entstehen vermehrt Phenoxylradikale, die dann mit dem Sauerstoff Peroxid- und Hydroperoxidradikale¹¹⁹ bilden. Außerdem gewinnt der Abbau der Cellulose vom Kettenende her (Peeling) mehr an Bedeutung, so dass die Viskosität wieder absinkt.

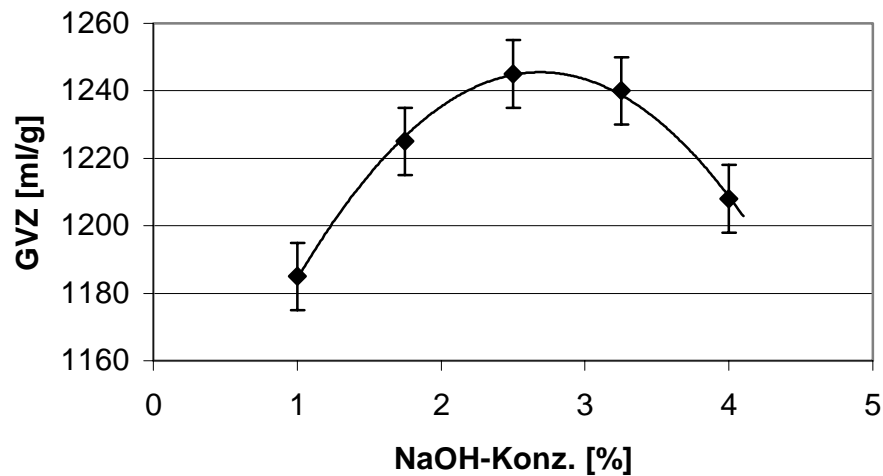


Abbildung 37: Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von der Laugenkonzentration in der O-Stufe

4.1.2 Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.1.2.1 Initiales Quellvermögen

4.1.2.1.1 Wasserrückhaltevermögen

Der WRV-Wert zeigt eine starke Erniedrigung bei Erhöhung der Bleichtemperatur (Abbildung 38). Diese Tendenz ist insofern nicht zu erwarten gewesen, da die Faser durch das Entfernen des starren Lignins besser quellfähig sein und sich das Porenvolumen durch das Entfernen des Lignins vergrößern sollte. Jayme hat aber auch schon festgestellt, dass das Wasserrückhaltevermögen sich antiproportional zum α -Cellulosegehalt entwickelt¹⁵⁸, es wurde aber keine Erklärung dafür angegeben. Erklären könnte man den Effekt zum einen damit, dass mit dem Lignin auch die geladenen Gruppen der Ligninsulfonsäure aus der Faser entfernt werden. Tatsächlich besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Kappazahl und dem Gehalt an sauren Gruppen in der Faser. Sind diese Gruppen nicht mehr enthalten, ist auch der osmotische Druck innerhalb der Faser geringer und die Quellung nimmt ab¹⁵⁹. Ein weiterer Grund könnte sein, dass das Lignin in ungebleichten Fichtesulfitzellstoff-Fasern zum Teil noch eine Faserstruktur aufweist¹⁶⁰, durch die die Faser stabilisiert wird. Wird das Lignin entfernt, nimmt die Stabilität der Faser ab. Gestützt wird diese Annahme durch

die analoge Entwicklung der Kappazahl. Die Faser ist durch das Entfernen des Lignins stark gelockert und in Folge dessen nicht mehr so stabil. Damit erklären sich die gegenläufigen Tendenzen der Quellbarkeit in Abhängigkeit vom Aufschluss- und Delignifizierungsgrad. Nach Stone und Scallan⁵¹ erreichen Sulfitzellstoffe ihre maximale Quellung bei ca. 60% Ausbeute.

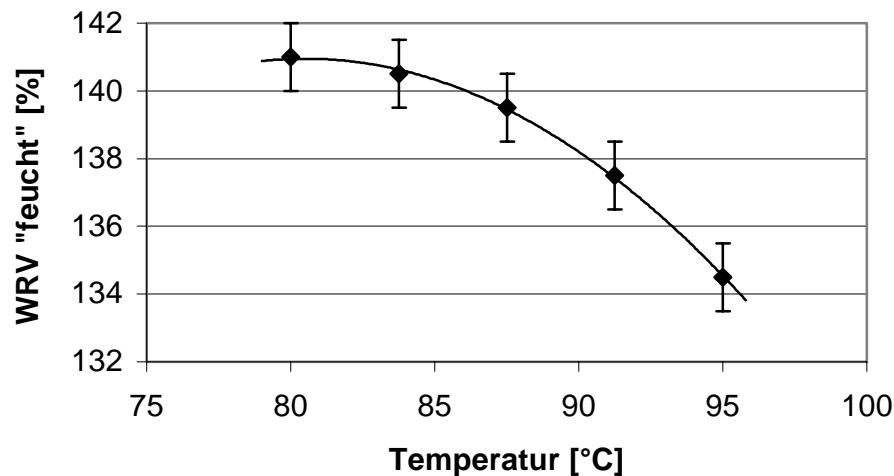


Abbildung 38: Abhängigkeit des Wasserrückhaltevermögens von der Bleichtemperatur in der O-Stufe

4.1.2.1.2 Gebundenes Wasser

Nach Goring⁸⁵ besitzt das Wasser an der Celluloseoberfläche eine andere Struktur als reines Wasser. Mehrere Autoren^{87,89,94} haben DSC-Messungen dazu benutzt, die verschiedenen „Arten“ von Wasser zu unterscheiden. Dabei wurde davon ausgegangen, dass sich das sogenannte non freezing water (W_{nf}) ausschließlich in den amorphen Bereichen der Faser befindet.

Wie in Abbildung 39 zu sehen ist, steigt die Menge des gebundenen Wassers anfänglich mit zunehmender Natronlaugenkonzentration an. Zurückführen könnte man diesen Effekt auf eine Quellung der Polyosen, die mit ansteigender Laugenkonzentration zunimmt. Dieser gequollene Zustand bleibt auch nach dem Auswaschen der Fasern erhalten, so dass der Wert des gebundenen Wassers ansteigt.

Der Abfall des W_{nf} „feucht“ bei höherer Alkalinität könnte mehrere Gründe haben. Zum einen könnte er auf das Lösen von gequollenen Polysacchariden zurückzuführen sein (vgl. R_{18} -Wert). In Bereichen, in denen Polyosen vollständig von der

Fibrillenoberfläche gelöst wurden, können sich diese zusätzlich zusammenlagern (Fibrillenverbänderung) und so die Quellung weiter verringern¹⁶¹. Zum anderen kommt es infolge der alkalischen Bedingungen und erhöhten Temperaturen zu einer Deacetylierung des Glucomannans. Das nur sehr gering verzweigte Glucomannan kann dann stärker an die Cellulose gebunden werden¹⁶², wodurch sich die Quellung verringert.

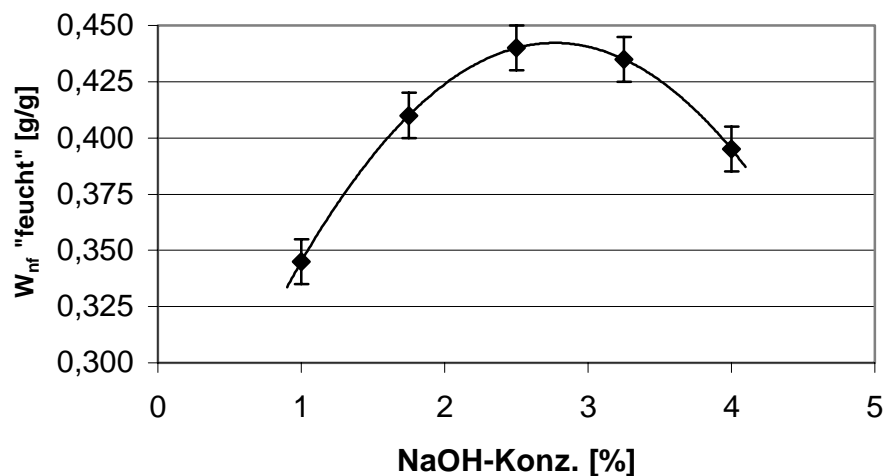


Abbildung 39: Abhängigkeit des gebundenen Wassers von der bei der O-Delignifizierung herrschenden Laugenkonzentration

Abbildung 40 zeigt die Abhängigkeit des W_{nf} von der Bleichdauer. Die Abnahme des gebundenen Wassers könnte man auf die oben beschriebene Deacetylierung zurückführen. Eine andere Möglichkeit wäre das Lösen von Polyosen, was sich auch im R_{18} -Wert und der Grenzviskositätszahl niederschlägt.

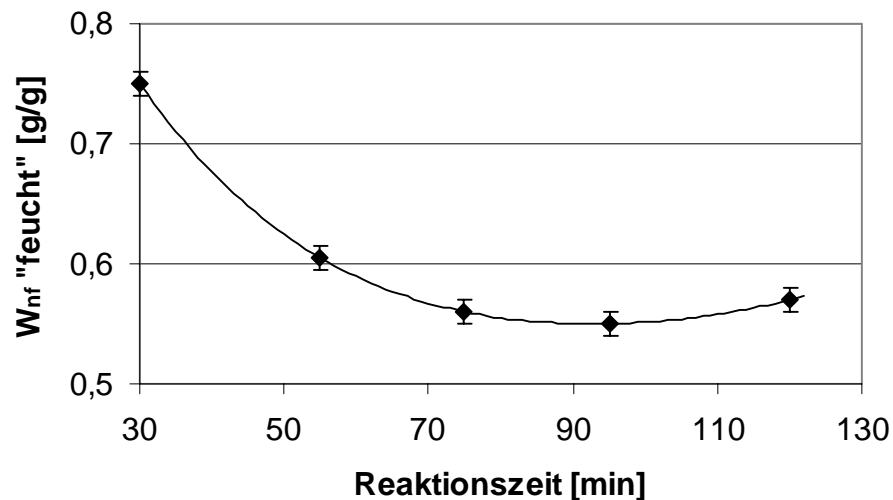


Abbildung 40: Abhängigkeit des gebundenen Wassers von der Bleichdauer in der O-Stufe

4.1.2.2 Quellung nach einmaliger Trocknung

4.1.2.2.1 Wasserrückhaltevermögen

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte kein Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Quellung der Fasern nach einmaliger Trocknung (WRV „trocken“) festgestellt werden. Ein Grund hierfür könnte sein, dass das Lignin vornehmlich aus den Außenbereichen der Faserwand entfernt wird und somit die Spacerwirkung des Lignins in der S_2 -Wand größtenteils erhalten bleibt. Bestätigt wird dies mit den relativ hohen Werten des WRV „trocken“. Die Werte lagen mit 89-97% nicht sehr weit unter dem des ungebleichten Zellstoffes mit 103%.

4.1.2.2.2 Gebundenes Wasser

Das W_{nf} getrockneter und wiederbefeuchteter Proben (W_{nf} „trocken“) zeigt eine starke Abhängigkeit von der Natronlaugenkonzentration (Abbildung 41). Der Verlauf der Kurve ist dabei den W_{nf} -Werten initialfeuchter Proben genau entgegengesetzt. Es könnte sein, dass sich Seitengruppen oder ganze Celuloseabschnitte infolge der Quellung umorientieren und dann bei der Trocknung mehr H-Brücken bilden können. Ein Einfluss des R_{18} -Wertes und anderer Bleichparameter konnte hingegen nicht festgestellt werden.

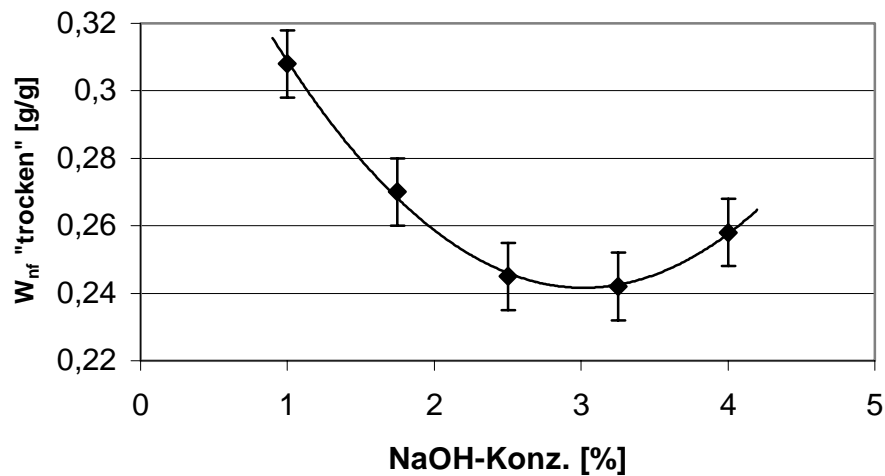


Abbildung 41: Abhängigkeit des gebundenen Wassers nach einmaliger Trocknung von der Laugenkonzentration in der O-Stufe

4.1.2.3 Einfluss auf die Verhornungsneigung

4.1.2.3.1 Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen

Abbildung 42 zeigt den Zusammenhang zwischen der WRV-Abnahme und dem WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben. Es ist zu sehen, dass die Verhornung um so geringer ist, je höher die Quellung der getrockneten und wiederbefeuchteten Proben ist. Eine Abhängigkeit der Verhornungsneigung vom WRV-Wert initialfeuchter Proben war hingegen nicht festzustellen. Erklären kann man diese Ergebnisse mit der Verteilung des Lignins innerhalb der Zellwand. Durch die Sauerstoffbleiche wird vor allem das Lignin der äußeren Zellwandbereiche entfernt, das in der S₂-Wand verbleibende Lignin kann weiter als Spacer wirken und die Ausbildung von H-Brücken verhindern. Dass keine direkte Korrelation zwischen WRV-Abnahme und der Kappazahl gefunden wurde, unterstützt diese Annahme. Die Werte für die WRV-Abnahme unterscheiden sich mit 31-39% auch nicht sehr vom Wert des ungebleichten Zellstoffes (32%).

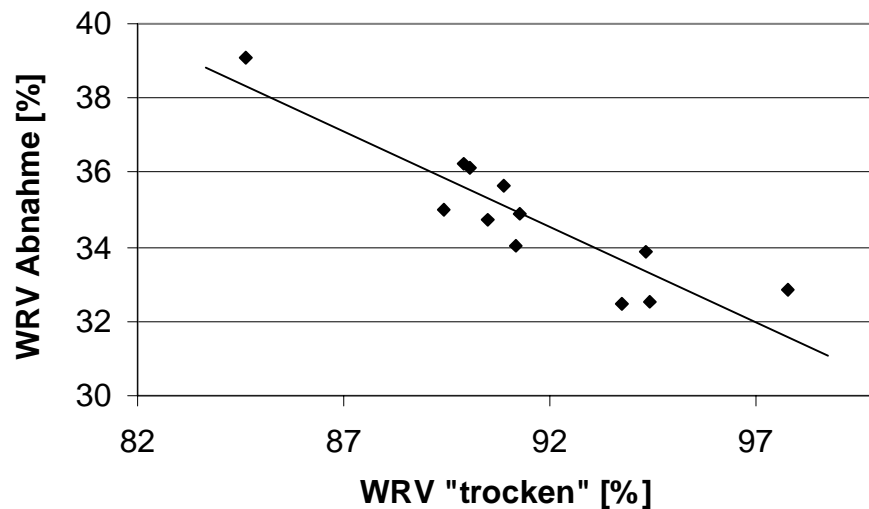


Abbildung 42: Abnahme des Wasserrückhaltevermögens beim Trocknen in Abhängigkeit vom nach der Trocknung erreichten Wasserrückhaltevermögen in der O-Stufe

4.1.2.3.2 Bestimmung über das gebundene Wasser

Abbildung 43 zeigt die Abhängigkeit der W_{nf} -Abnahme vom W_{nf} -Wert initialfeuchter Proben. Je stärker die Quellung der amorphen Bereiche im initialfeuchten Zustand war, desto größer ist der Rückgang. Durch die höhere Quellung im initialfeuchten Zustand können sich die einzelnen Celluloseketten in einer Weise umorientieren, dass sie beim Trocknen besser H-Brücken ausbilden können. Dies ist aber nicht mit einer merklichen Erhöhung der Kristallinität verbunden^{163,164}. Weder der Ligningehalt noch der Polyosengehalt hatte einen Einfluss auf die Verhornungsneigung der amorphen Bereiche. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in der Vergesellschaftung der Faserkomponenten innerhalb der Fibrillen zu suchen. Nach Fengel¹⁶⁵ bilden Cellulosekristallite den Kern einer Mikrofibrille, die von amorpher Cellulose umgeben ist. Die Polyosen bilden Lagen verschiedener Dicke um die fibrillaren Celluloseeinheiten, das Lignin umgibt die Fibrillen. Da sich nach diesem Modell nur wenige oder gar keine Polyosen im amorphen Cellulosegel befinden, können sie auch nur bedingt zur Verhinderung der Verhornung beitragen. Das Lignin befindet sich gänzlich außerhalb der amorphen Bereiche der Cellulose.

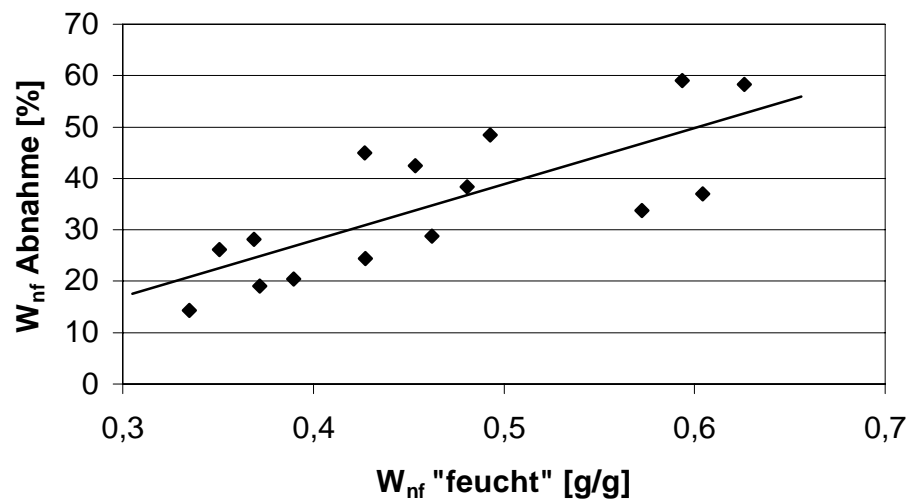


Abbildung 43: Einfluss des W_{nf} -Wertes initialfeuchter Proben auf die W_{nf} -Abnahme in der O-Stufe

Aus den genannten Gründen wirken sich kurze Reaktionszeiten und erhöhte NaOH-Konzentrationen negativ auf die W_{nf} -Abnahme aus (ohne Abbildung).

4.1.2.4 Papiertechnische Untersuchungen

4.1.2.4.1 Reißlänge

Die Reißlänge ist in erster Linie von der Faser-Faser-Bindungsfläche und der Faser-Faser-Bindungsstärke abhängig. Da beide Größen quantitativ nicht oder nur sehr schwierig bestimmbar sind, kann man nur indirekte Rückschlüsse auf eine Veränderung der beiden Größen ziehen. Die Faser-Faser-Bindungsfläche ist im wesentlichen davon abhängig, wie stark die Fasern während der Blattbildung kollabieren bzw. plattgedrückt werden. Dies ist wiederum von der Flexibilität und der Quellbarkeit der Fasern abhängig. Je stärker die Fasern kollabieren, desto dichter wird außerdem das Blatt. Die Faser-Faser-Bindungsstärke hängt nach Jayme¹ zum einen vom Gehalt der Polyosen an der Faseroberfläche und zum anderen vom Polymerisationsgrad der Cellulose in den Oberflächenfibrillen ab. Innerhalb der Sauerstoff-Stufe wurde nur ein Einfluss der Reaktionszeit auf die Reißlänge festgestellt (Abbildung 44).

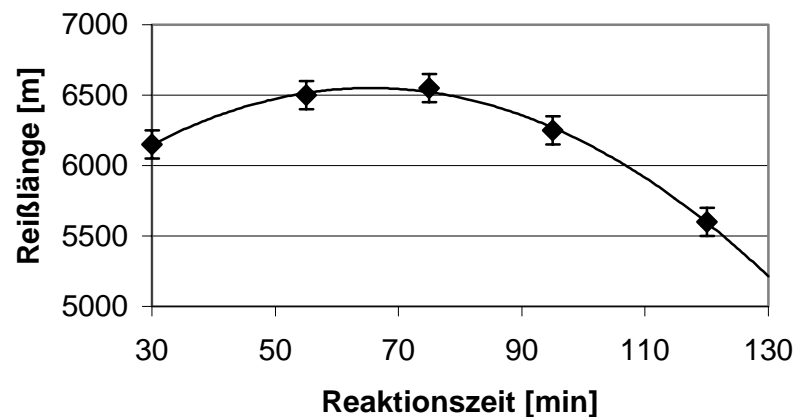


Abbildung 44: Abhängigkeit der Reißlänge von der Reaktionszeit in der O-Stufe (Werte auf 30 SR interpoliert)

Die Reißlänge steigt bis zu einer Bleichdauer von 70-80min leicht an und fällt danach stark ab. Der anfängliche Anstieg könnte auf eine gestiegene Flexibilität infolge eines gesunkenen Ligningehaltes zurückzuführen sein. Allerdings variiert die Rohdichte als Indikator für die Flexibilität nur wenig in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Der starke Rückgang der Reißlänge bei langen Reaktionszeiten kann auch nicht auf einen Abbau der Polysaccharide zurückgeführt werden, da die Grenzviskositätszahl (GVZ) bei langen Reaktionszeiten ansteigt. Obwohl die GVZ nur einen Gesamtpolymerisationsgrad angibt, ist es unwahrscheinlich, dass die Cellulose an der Faseroberfläche so stark abgebaut wird, dass eine deutliche Verringerung der Faser-Faser-Bindungsstärke eintritt. Eine Möglichkeit wäre ein entgegengesetzter Einfluss von Lignin- und Polyosengehalt.

Durch das Entfernen des Lignins wird die Faser flexibler, was sich direkt auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Da kein direkter Zusammenhang zwischen der Kappazahl und der Reißlänge festgestellt werden konnte und die aus der Faser entfernte Menge an Lignin absolut betrachtet nicht sehr groß ist, ist dieser Effekt eher gering. Beim Polyosengehalt wurde von einigen Autoren^{1,166} festgestellt, dass sich ein sinkender Polyosengehalt negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Abbildung 45 zeigt die Abhängigkeit der Reißlänge vom R_{18} -Wert.

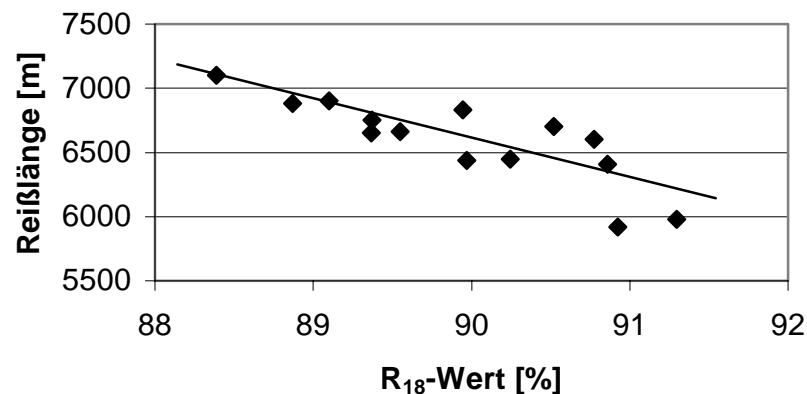


Abbildung 45: Zusammenhang zwischen der Reißlänge und dem R_{18} -Wert in der O-Stufe

Zu Beginn der Bleiche werden sehr viel Lignin aber nur sehr wenige Polyosen gelöst, was zu einem leichten Anstieg der Reißlänge führt. Ab einer Bleichdauer von 80-90min wird jedoch kein Lignin mehr aus der Faser entfernt, es werden nun vermehrt Polyosen extrahiert. Auf diese Weise könnte die Flexibilität der äußeren Fibrillen, die maßgeblich zur Faser-Faser-Bindung beitragen, sinken und sich bei der Blattbildung weniger Bindungen ausbilden. Auch der direkte Beitrag der Polyosen zur Faser-Faser-Bindung wird dadurch geringer. Ein Indiz für diese Annahme ist die inverse Entwicklung des Streukoeffizienten.

4.1.2.4.2 Weiterreißarbeit

Den größten Einfluss auf die Weiterreißarbeit hat nach Jayme¹ die Faserlänge. Stichprobenmessungen haben jedoch gezeigt, dass sich die Faserlänge in der Sauerstoff-Stufe nicht wesentlich verändert. Dementsprechend konnte keine Abhängigkeit der Weiterreißarbeit von den Bleichparametern oder dem R_{18} -Wert in der Sauerstoff-Stufe festgestellt werden.

4.1.2.4.3 Streukoeffizient

Der Streukoeffizient von Zellstoffblättern ist abhängig von der freien Faseroberfläche,

die für die Streuung des Lichts zur Verfügung steht. Beeinflusst wird diese wirksame Oberfläche von der inneren Oberfläche, der Faserform und der Faser-Faser-Bindungsfläche. In Abbildung 46 ist die Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Bleichdauer dargestellt. Es ergibt sich ein Verlauf, der der Entwicklung der Reißlänge genau entgegengesetzt ist.

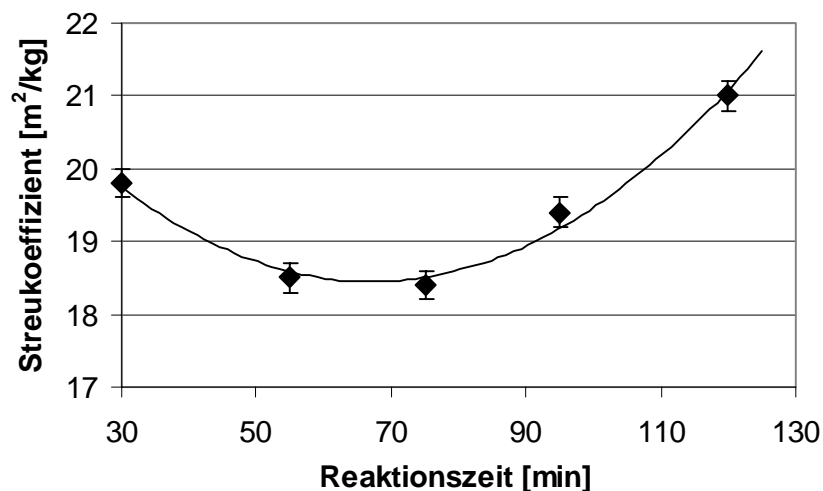


Abbildung 46: Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Reaktionszeit in der O-Stufe
(Werte auf 30 SR interpoliert)

Bis zu Reaktionszeiten von 70-80min fällt der Streukoeffizient leicht ab, um danach wieder anzusteigen. Analog der Reißlänge wurde eine lineare Abhängigkeit des Streukoeffizienten vom R_{18} -Wert gefunden. Das Ansteigen des Streukoeffizienten bei langen Reaktionszeiten deutet auf ein Absinken der Faser-Faser-Bindungsfläche hin (vgl. Reißlänge).

4.1.2.4.4 Absorptionskoeffizient

Abbildung 47 zeigt die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Reaktionszeit und der Natronlaugenkonzentration. Deutlich zu erkennen ist der gegenläufige Einfluss der beiden Parameter. Der Absorptionskoeffizient fällt, parallel zur Entwicklung der Kappazahl, bis zu einer Bleichdauer von ca. 80min. Bei längeren Reaktionszeiten steigt der Absorptionskoeffizient infolge der Bildung farbiger

Komponenten, die nicht aus der Faser extrahiert werden, wieder bis zum Ausgangswert an. Da der Abbau der Cellulose in der O-Stufe nicht sehr groß ist, kann man davon ausgehen, dass die farbigen Gruppen in erster Linie am Lignin entstehen, das nicht aus der Faser gelöst werden kann. Betrachtet man den Einfluss der Natronlaugenkonzentration, so erkennt man, dass keine Alkalivergilbung des Zellstoffes bei hohen NaOH-Konzentrationen auftritt, sondern der Absorptionskoeffizient bis zu einer Konzentration von 2,5% ansteigt und danach wieder abfällt.

Dieses Ergebnis war nicht erwartet worden, da durch die Entwicklung der Kappazahl eher ein Absinken bis zu einer Laugenkonzentration von 2,5% vermutet wurde. Eine Möglichkeit wäre, dass eine Alkalivergilbung des Zellstoffes eintritt, bei höheren Laugenkonzentrationen diese Komponenten aber gelöst oder durch Bildung anionischer Gruppen an den Chromophoren teilweise entfärbt werden.

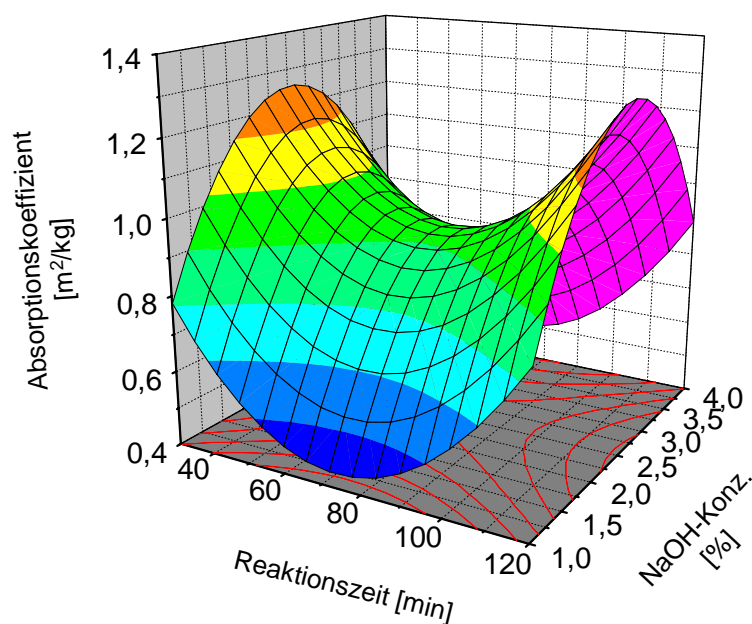


Abbildung 47: Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Reaktionszeit und der Natronlaugenkonzentration in der O-Stufe (Werte auf 30 SR interpoliert)

In Abbildung 48 ist der direkte Zusammenhang des Absorptionskoeffizienten mit der Kappazahl dargestellt, ohne dass die Versuchsergebnisse durch eine statistische Auswertung verdichtet wurden.

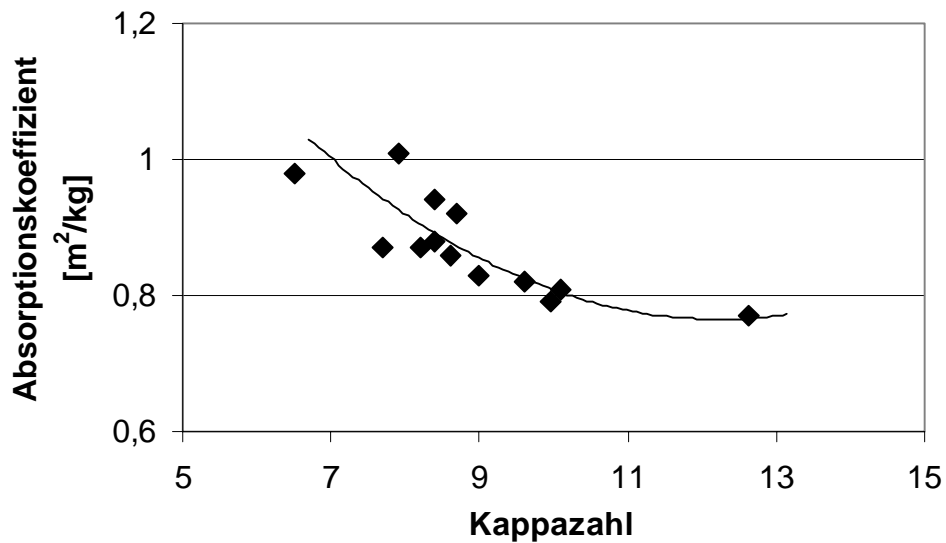


Abbildung 48: Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten und der Kappazahl in der O-Stufe

Der gefundene Zusammenhang bestätigt die These, dass das Restlignin vorwiegend für die Lichtabsorption im sichtbaren Wellenlängenbereich verantwortlich ist. Es wird aber keine linearer Zusammenhang gefunden, weil sich die mittlere Zusammensetzung des Restlignins während Bleiche und damit das Verhältnis Reduktionspotential (durch die Kappazahl erfasst) und Absorptionsvermögen ändert. Das Reduktionsvermögen des Restlignins nimmt tendenziell mit fortschreitender Bleiche ab, das Absorptionsvermögen dagegen zu.

4.1.2.4.5 Weißgrad

Der gemessene Weißgrad eines Zellstoffblatts hängt von der Helligkeit und dem Farbart ab, wobei sich die Helligkeit nach der Kubelka-Munk-Gleichung aus dem Streu- und dem Absorptionskoeffizienten zusammensetzt. Man kann davon ausgehen, dass sich durch Bleichreaktionen der Farbart nicht sehr stark ändert, da durch die Struktur des Lignins Grenzen gesetzt sind. Die Helligkeit steigt mit steigendem Streu- und fallendem Absorptionskoeffizienten an. Da zu Beginn der Bleiche der Absorptionskoeffizient sehr hoch ist und auch viel stärker variiert als der Streukoeffizient, hat er den größeren Einfluss auf die Helligkeit und damit auf den Weißgrad.

Abbildung 49 zeigt die Abhängigkeit des Weißgrades von der Reaktionszeit und der Natronlaugenkonzentration. Ein Vergleich mit der Entwicklung des Streu- und

Absorptionskoeffizienten macht deutlich, dass innerhalb der durchgeführten Sauerstoffstufe der Weißgrad im wesentlichen vom Absorptionskoeffizienten und weniger vom Streukoeffizienten abhängt. Eine eindeutige Abhängigkeit konnte jedoch nicht festgestellt werden.

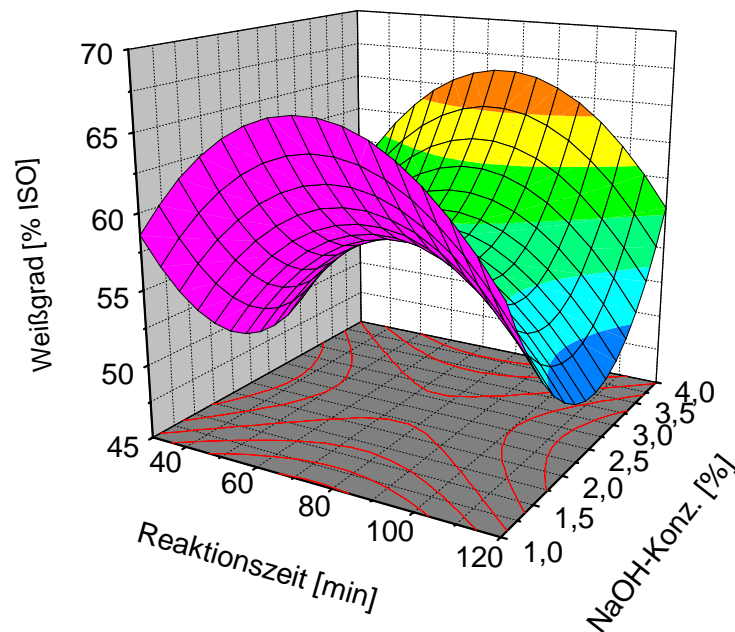


Abbildung 49: Abhängigkeit des Weißgrades von der Reaktionszeit und der Natronlaugenkonzentration in der O-Stufe (Werte auf 30 SR interpoliert)

4.1.2.4.6 Opazität

Die Opazität ist als Maß für das Durchscheinen eines Papiers stark von dessen Flächenmasse abhängig. Aus diesem Grund wurden alle Messungen auf ein Flächengewicht von 80g/m^2 normiert. Neben dem Flächengewicht haben auch noch der Streu- und der Absorptionskoeffizient einen Einfluss. Je größer die beiden Werte werden, desto höher ist die Opazität. Ein Vergleich mit dem Absorptionskoeffizienten (Abbildung 47) zeigt, dass sich die Opazität wie erwartet parallel entwickelt. Bezüglich der Bleichparameter wurde eine Abhängigkeit von der Laugenkonzentration festgestellt (Abbildung 50).

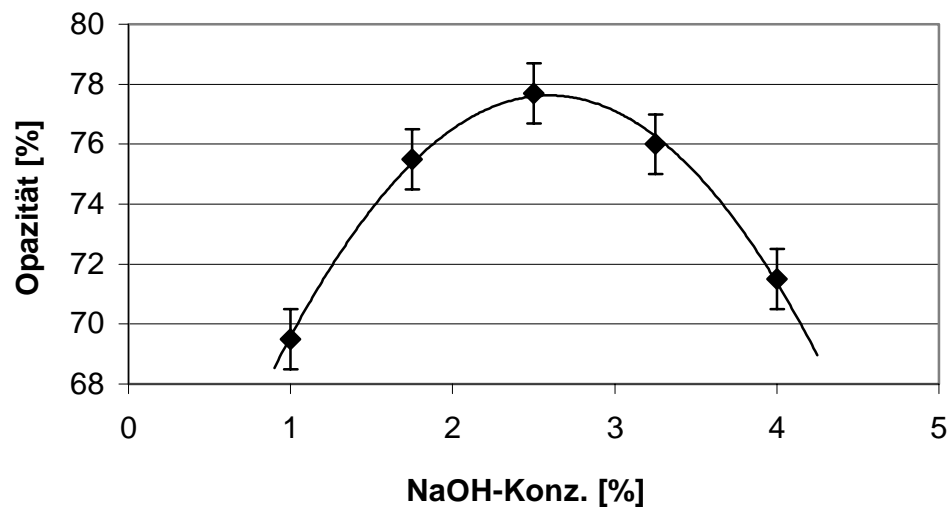


Abbildung 50: Abhängigkeit der Opazität von der Natronlaugenkonzentration in der O-Stufe (Werte auf 30 SR interpoliert)

4.1.3 Gesamtbetrachtung der Sauerstoff-Stufe

Das Ziel einer Sauerstoff-Stufe ist die weitere Delignifizierung der Zellstofffaser direkt nach dem Aufschluss. Dies kann bei einem Sulfitzellstoff schon durch milde Bedingungen erreicht werden. Infolge des Sulfitaufschlusses ist das Lignin stark abgebaut, sehr hydrophil und befindet sich zum Großteil in der Primär- und S₁-Wand der Faser. Soll die Kappazahl unter 9-10 gesenkt werden, ist eine Erhöhung der Natronlaugenkonzentration einer erhöhten Temperatur vorzuziehen. Durch eine Erhöhung von 1% auf 2-2,5% kann die Kappazahl nochmals im Mittel um 2 Punkte gesenkt werden. Gleichzeitig steigt die Grenzviskositätszahl an, da kurzkettige Moleküle aus der Faser gelöst werden. Die Quellung der amorphen Bereiche nimmt ebenfalls bis zu dieser Konzentration zu, die Faser wird flexibler. Allerdings werden auch vermehrt Polyosen gelöst, was negative Auswirkungen auf die Ausbeute und die mechanischen Blatteigenschaften hat (eine direkte Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Natronlaugenkonzentration konnte jedoch nicht festgestellt werden). Der Weißgrad erreicht allerdings bei einer Laugenkonzentration von 2,5% ein Minimum. Da das Ziel der Sauerstoff-Stufe eine Delignifizierung und nicht eine Aufhellung ist, hat dieser Punkt eine eher untergeordnete Bedeutung. Eine weitere

Erhöhung der NaOH-Konzentration führt nicht mehr zu einer weiteren Kappareduktion, sondern nur noch zu einem Abbau der cellulosischen Bestandteile durch Peeling- und Radikalreaktionen, was sich im R_{18} -Wert und der Grenzviskositätszahl niederschlägt. Beim Wasserrückhaltevermögen gleichen sich sinkende Quellung durch die Extraktion des Lignins und eine gestiegene Quellung durch die alkalische Behandlung aus, so dass keine stärkeren Veränderungen gefunden wurden.

Durch die Erhöhung der Temperatur kann im untersuchten Temperaturbereich die Kappazahl ebenfalls im Mittel um 2 Punkte gesenkt werden. Allerdings treten bei steigender Temperatur Abbaureaktionen in den Vordergrund, was sich besonders in einer sinkenden Grenzviskositätszahl niederschlägt, außerdem werden mehr Polyosen gelöst. Die Blatteigenschaften werden durch die Erhöhung der Bleichtemperatur nicht wesentlich beeinflusst.

Die Verlängerung der Reaktionszeiten ist ebenfalls eine Möglichkeit, die Faser schonend zu delignifizieren. Eine Verlängerung der Bleichdauer über 90 min hat aber keinen Effekt mehr auf die Kappazahl, außerdem beginnt die Reißlänge ab einer Reaktionsdauer von ca. 80min zu fallen. Da auch der Weißgrad bei ca. 80min sein Maximum erreicht, kann man diese Reaktionszeit unter den herrschenden Bedingungen als optimal ansehen. Das initiale Wasseraufnahmevermögen der Faser nimmt sowohl nach der Messung durch die WRV-Methode als auch nach der DSC-Methode mit steigender Reaktionsdauer ab. Da die Bleichdauer keinen Einfluss auf die Wiederquellbarkeit hat, nimmt die Verhornungsneigung bei länger gebleichten Zellstoffen tendenziell ab.

Auf die Verhornungsneigung, gemessen nach der WRV-Methode, hat die O-Stufe nur einen geringen Einfluss. Der entscheidende Parameter scheint hier der Ligningehalt zu sein, allerdings konnte keine direkte Korrelation festgestellt werden. Die initiale Quellung der Faser hat hingegen keinen Einfluss auf die Verhornungsneigung. Eine Abhängigkeit von einzelnen Verfahrensparametern konnte nicht beobachtet werden.

Betrachtet man die Verhornungsneigung, gemessen nach der DSC-Methode, so zeigt sich ein anderes Bild. Den entscheidenden Einfluss hat hier die Quellung der initialfeuchten Fasern. Je höher die Quellung in den amorphen Bereichen war, desto

höher ist der Rückgang, höhere Laugenkonzentrationen und kürzere Reaktionszeiten wirkten sich negativ auf die W_{nf} -Abnahme aus. Erwartungsgemäß hatte die Kappazahl keinen Einfluss auf die W_{nf} -Abnahme, allerdings konnte auch kein Einfluss der Polyosen festgestellt werden.

4.2 Ozon-Stufe

4.2.1 Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.2.1.1 Kappazahlen

Die Kappazahl wird in der Z-Stufe unter den untersuchten Parametern praktisch nur von der Ozondosierung beeinflusst (Abbildung 51). Bis zu einer Ozonkonzentration von 1-1,2% sinkt die Kappazahl deutlich von 6,5 auf 1 ab. Der Reaktionsverlauf kann dabei in zwei Abschnitte unterteilt werden. Bis zu einer Ozonkonzentration von ca. 1% fällt die Kappazahl linear ab. Durch eine weitere Erhöhung kann die Kappazahl nur noch um 0,5 Punkte gesenkt werden. Mit ca. 85% wird in der Ozon-Stufe, verglichen mit den anderen durchgeführten Bleichstufen, die höchste Delignifizierungsrate erreicht. Da in der Hochkonsistenzbleiche deutlich über 95% des eingesetzten Ozons abreagieren¹⁵¹, kann man davon ausgehen, dass die eingesetzte Ozonmenge weitgehend der Wirkmenge entspricht.

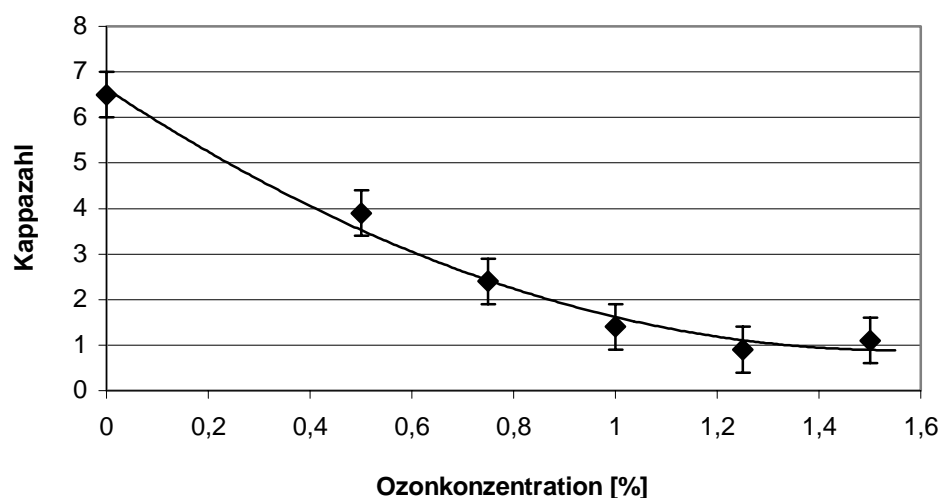


Abbildung 51: Einfluss der Ozonkonzentration in der Z-Stufe auf die Kappazahl

4.2.1.2 Saure Gruppen

Wie in der O- und der EOP-Stufe entwickelt sich der Gehalt an sauren Gruppen fast parallel zur Kappazahl (Abbildung 52). Allerdings ist der Rückgang bei weitem nicht so drastisch wie bei der Kappazahl. Innerhalb der Z-Stufe beträgt er ca. 37-38%. Bei hohen Ozonmengen zwischen 1,3-1,5% steigt die Menge an sauren Gruppen in Folge einer Oxidation der Polysaccharide wieder leicht an. Dies zeigt sich auch bei einem Vergleich mit der Grenzviskositätszahl und dem R_{18} -Wert.

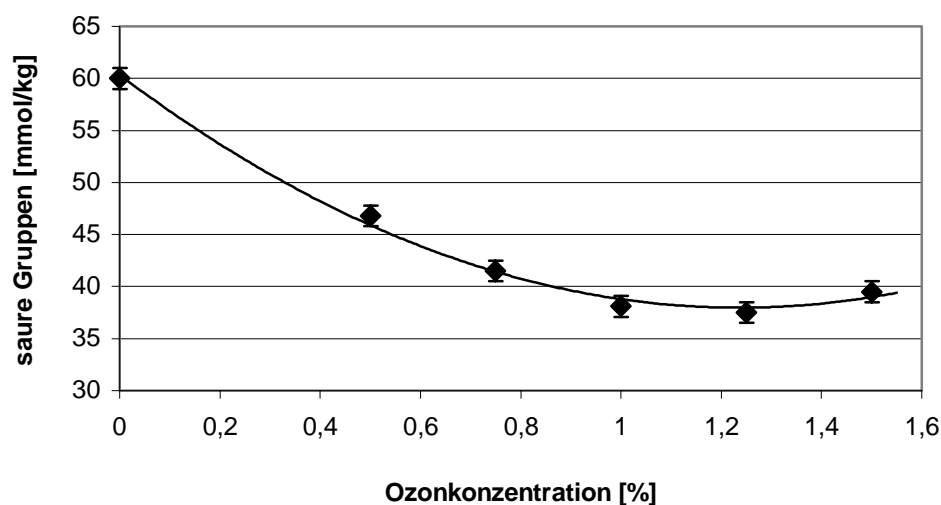


Abbildung 52: Einfluss der Ozonkonzentration in der Z-Stufe auf dem Gehalt an sauren Gruppen

4.2.1.3 Alkalilöslichkeiten

Auch beim R_{18} -Wert zeigt sich die oxidierende Wirkung des Ozons. Ab einer Ozonmenge von ca. 1%, fällt der R_{18} -Wert ab (Abbildung 53). Zurückführen kann man dies auf einen Abbau der Polysaccharide durch das Ozon. Da dieser Abbau sehr viel stärker ist als in der O- oder der EOP-Stufe, schlägt er sich auch deutlich im R_{18} -Wert nieder. Außerdem verbleiben die abgebauten Polysaccharide auf Grund des sauren Milieus und der kurzen Reaktionszeiten in der Faser. Der R_{18} -Wert sinkt bei hohen Ozonkonzentrationen um über 1%. Diese leichter löslichen Faserbestandteile können in einer nachfolgenden alkalischen Bleichstufe oder Extraktion aus der Faser gelöst werden und dadurch zu Ausbeuteverlusten führen. Ein Vergleich mit der Grenzviskositätszahl (Abbildung 54) zeigt, dass bei Ozonkonzentrationen unter 1%

trotz eines Abbaus der R_{18} -Wert nicht abfällt. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass die Cellulose hier noch einen zu hohen Polymerisationsgrad aufweist, um im R_{18} -Test gelöst werden zu können. Erst bei höheren Ozondosierungen sinkt der Polymerisationsgrad so weit ab, dass Teile der Faser gelöst werden können.

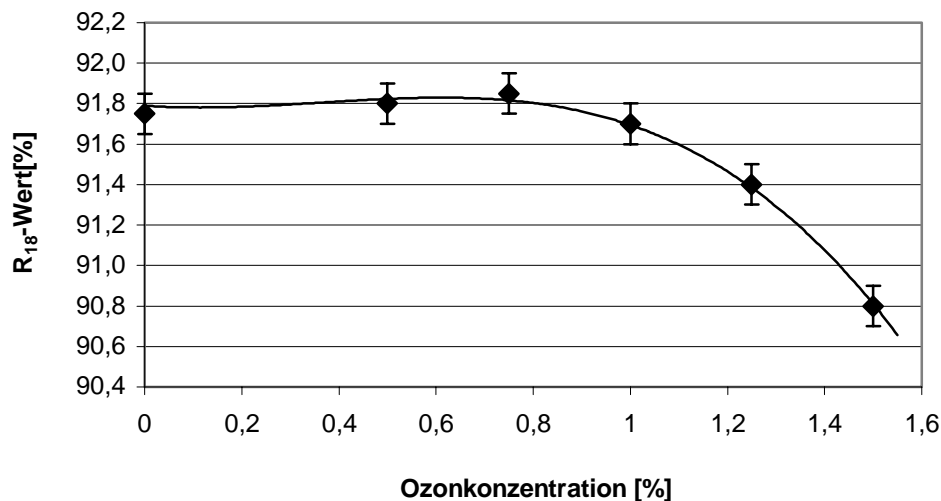


Abbildung 53: Einfluss der Ozonkonzentration auf den R_{18} -Wert in der Z-Stufe

4.2.1.4 Grenzviskositätszahlen

In Abbildung 54 ist die Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von der bei der Bleiche angewandten Ozonkonzentration dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die GVZ parallel zur Kappazahl fällt. Der lineare Zusammenhang bedeutet jedoch auch, dass die Selektivität der Bleiche einerseits unabhängig von der Ozonkonzentration ist, andererseits aber auch nicht von der Menge von in der Faser noch verbliebenem Lignin abhängt.

In der Literatur ist der Einfluss des Lignins auf den Abbau der Polysaccharide während der Ozonbleiche umstritten. Chirat und Lachenal¹²⁶ stellten in ihrer Untersuchung fest, dass der Abbau durch Lignin gehemmt wird, andere Autoren^{127,128,129} fanden jedoch heraus, dass im Lignin Gruppen existieren, die den Abbau beschleunigen und solche, die ihn verlangsamen. Zum beschleunigten Abbau tragen vor allem phenolische Gruppen bei, die jedoch durch die vorgeschaltete Sauerstoff-Stufe stark vermindert sein sollten. Durch den Verlauf der Kurve wird deutlich, dass für den Abbau Radikale verantwortlich sein müssen, dies wird durch Untersuchungen von Zhang et al.¹⁶⁷

bestätigt. Würde die direkte Ozonierung der Cellulose für die Kettenspaltung eine entscheidende Rolle spielen, müsste die GVZ auch bei Ozonkonzentrationen über 1% deutlich abfallen. Da sich die durch das Ozon gebildeten intermediären Polyoxide sehr leicht homolytisch spalten und das Ozon in wässrigen Systemen nicht stabil ist, kann die Bildung von Radikalen nicht vermieden werden. Durch den Einsatz von Radikalfängern sollte sich der Abbau der Cellulose deutlich vermindern lassen. Bisher existieren aber noch keine großtechnisch anwendbaren Systeme. Wenn das Lignin katalytisch auf den Ozonabbau der Polysaccharide wirkt, kann man außerdem davon ausgehen, dass der größte Teil der abgebauten Polysaccharide sich in der P- und S1-Wand befindet, da hier das Lignin konzentriert ist. Der Polymerisationsgrad an der Oberfläche der Faser sollte also stark absinken.

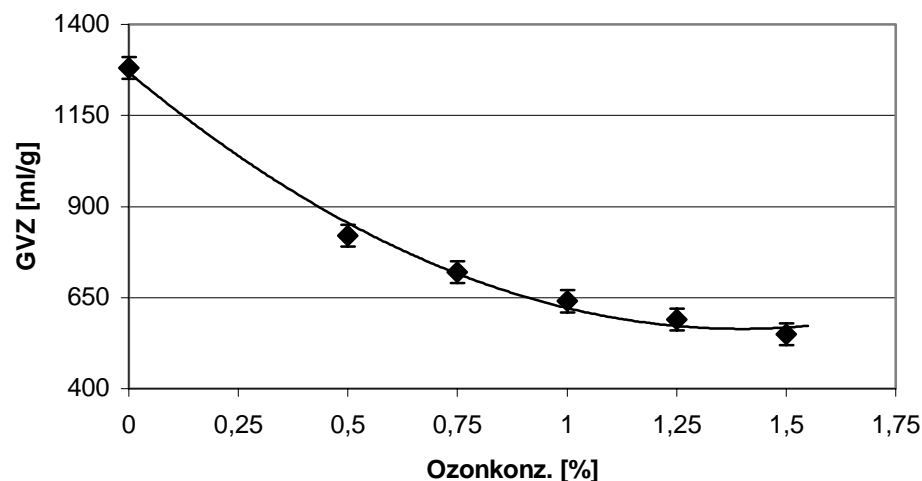


Abbildung 54: Einfluss der Ozonkonzentration auf die Grenzviskositätszahl in der Z-Stufe

4.2.2 Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.2.2.1 Initiales Quellvermögen

4.2.2.1.1 Wasserrückhaltevermögen

Innerhalb der Ozonstufe lag, im Gegensatz zur O-Stufe, kein Einfluss der Bleichparameter oder der Kappazahl auf das initiale Quellvermögen vor. Durch das Ozon wird das Lignin sehr stark abgebaut und verliert seine faserige Struktur. Dadurch

ist es nicht mehr in der Lage, die Faser zu stabilisieren. Wird weiter Lignin aus der Faser entfernt, führt dies nicht mehr zu einem weiteren Rückgang der initialen Quellung. Eine andere Möglichkeit wäre, dass die durch das Ozon am Lignin erzeugten sauren Gruppen zu einer erhöhten Quellung des in der Faser verbliebenen Lignins führen und so der Verlust des Lignins ausgeglichen wird. Die WRV-Werte pendeln mit 131-136% um den Wert des sauerstoffdelignifizierten Ausgangszellstoffes von 134%.

4.2.2.1.2 Gebundenes Wasser

Bezüglich der Quellung der amorphen Bereiche ist eine Abnahme mit zunehmender Ozonkonzentration feststellbar (Abbildung 55). Der Verlauf ist so nicht erwartet worden, da durch das Ozon neue Carboxylgruppen generiert werden, durch die sich die Quellung der amorphen Bereiche erhöhen sollte.

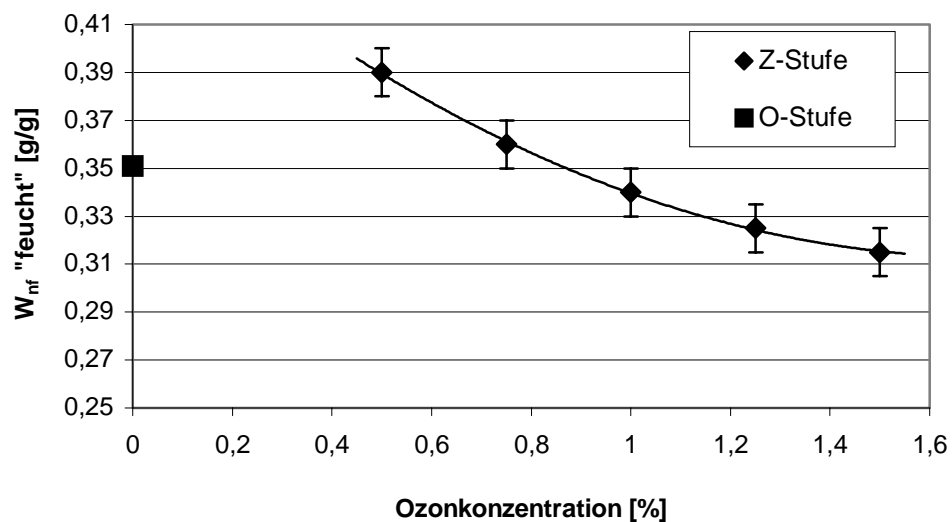


Abbildung 55: Einfluss der Ozonkonzentration auf das gebundene Wasser in der Z-Stufe

Im Unterschied zur Sauerstoff-Stufe existiert hier ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem W_{nf} -Wert und der Kappazahl (Abbildung 56). Die Quellung der amorphen Bereiche sinkt tendenziell mit sinkender Kappazahl, wobei allerdings bei kleinen Kappazahlen die Streuung der Messwerte sehr groß ist. Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass sich die Faser durch das Entfernen des Lignins etwas zusammenzieht⁵¹, da das Lignin die Faserstruktur stabilisiert. Dieses Zusammenziehen wirkt sich auch auf die innere Oberfläche und damit auch auf die Quellung der amorphen Bereiche aus. Eine Abhängigkeit des WRV-Wertes von der Ozonkonzentration bzw. der Kappazahl, wie sie bei einem Kollabieren der Faser erwartet werden könnte, konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass sich auch am Lignin gebundenes Wasser befindet. Das Sulfitlignin ist sehr hydrophil und durch die Sauerstoffstufe werden weitere Carboxylgruppen am Lignin eingeführt. Es ist deshalb denkbar, dass bei steigender Oxidation das Lignin auch einen Beitrag zum gebundenen Wasser liefert. Bei kleinen Kappazahlen bzw. höheren Ozonkonzentrationen wird die Faser oxidiert (vgl. saure Gruppen), wodurch die Quellung ansteigen kann und die Werte stärker streuen.

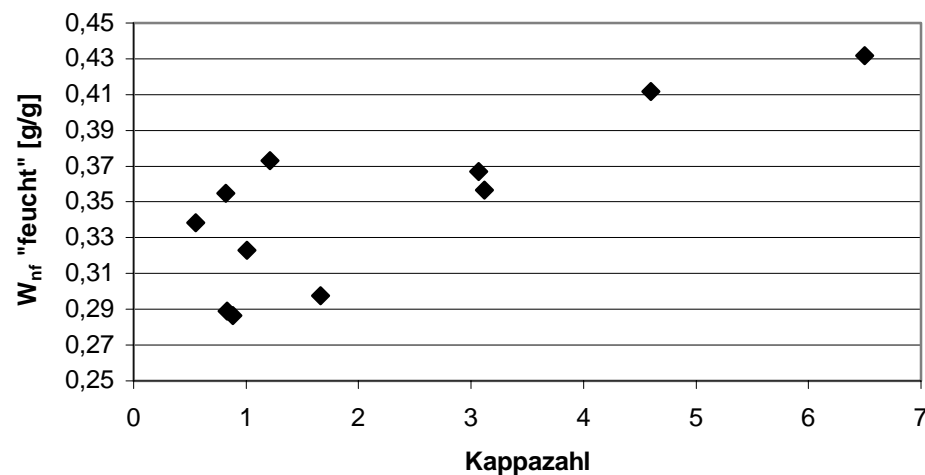


Abbildung 56: Zusammenhang zwischen Kappazahl und gebundenem Wasser in der Z-Stufe

Wegen des sauren Milieus kann ein stärkerer Einfluss der Polyosen ausgeschlossen werden. Da die Faser kaum quillt, können sich auch die Polyosen nicht umlagern und dadurch zu einer höheren Quellung der amorphen Bereiche beitragen (in der O-Stufe werden dagegen teilweise um ein Drittel höhere Werte für das W_{nf} „feucht“ erreicht). Tatsächlich wurde bei der Ozonbleiche kein eindeutiger Zusammenhang des R_{18} -Wertes mit dem W_{nf} -Wert festgestellt.

4.2.2.2 Quellung nach einmaliger Trocknung

4.2.2.2.1 Wasserrückhaltevermögen

In Abbildung 57 ist der Einfluss der Ozonkonzentration auf die Quellung nach einmaliger Trocknung (WRV „trocken“) dargestellt. Es zeigt sich ein analoger Verlauf wie bei der Kappazahl und den sauren Gruppen.

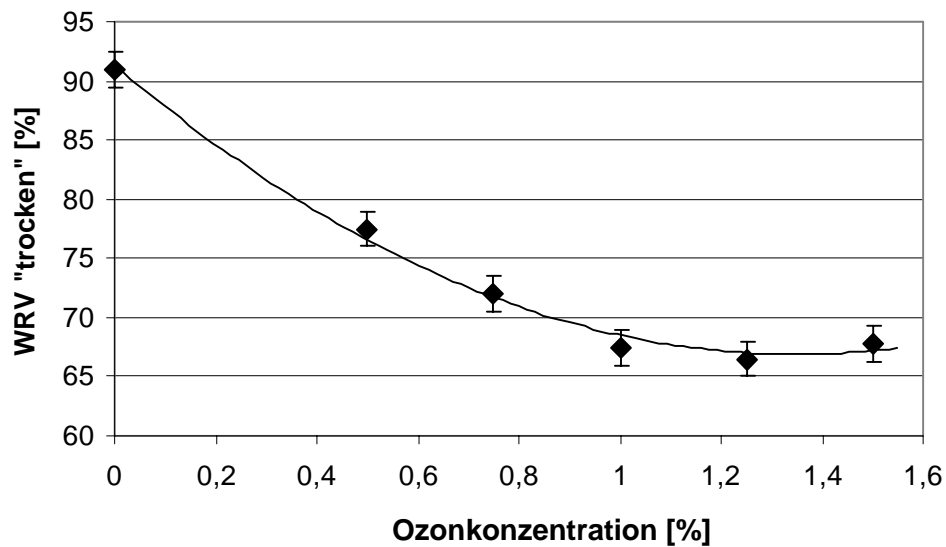


Abbildung 57: Einfluss der Ozonkonzentration in der Z-Stufe auf den WRV-Wert einmal getrockneter Proben

In Abbildung 58 ist die direkte Abhängigkeit der Quellung nach einmaliger Trocknung von der Kappazahl dargestellt. Ein solcher Zusammenhang war ansatzweise schon in der O-Stufe festgestellt worden, dieser war wegen der Streuung der Werte jedoch nicht so deutlich.

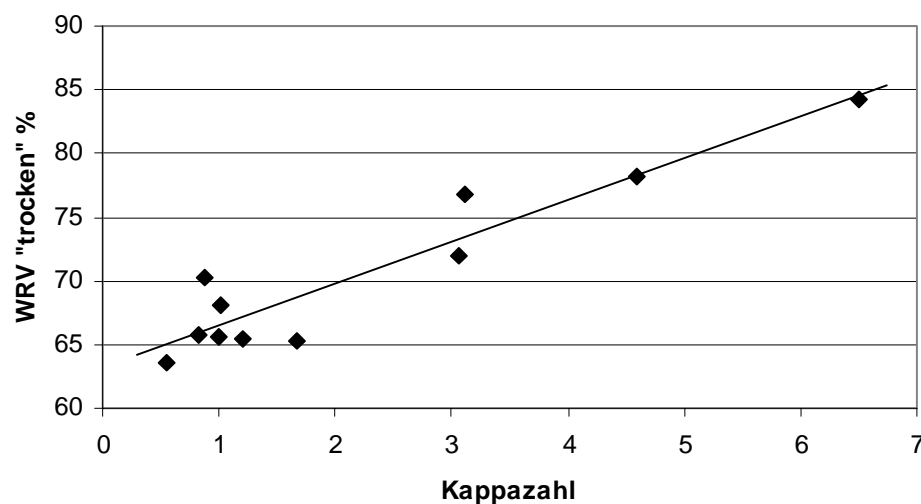


Abbildung 58: Einfluss der Kappazahl auf den WRV-Wert einmal getrockneter Proben in der Z-Stufe

Der Grund hierfür kann in der Spacerwirkung des Lignins gesehen werden. Wird das

Lignin aus der Faserwand entfernt, kann die Faser beim Trocknen stärker kollabieren und quillt dann beim Wiederbefeuchten nicht mehr so stark.

4.2.2.2.2 Gebundenes Wasser

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte kein Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Quellung der amorphen Bereiche nach einmaliger Trocknung (W_{nf} „trocken“) festgestellt werden. Die Werte lagen mit 0,281-0,335 g/g im selben Bereich wie beim sauerstoffdelignifizierten Ausgangszellstoff.

4.2.2.3 Einfluss auf die Verhornungsneigung

4.2.2.3.1 Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen

Wie an sauerstoffgebleichten Zellstoffen beobachtet, wurde auch nach einer Ozon-Stufe ein linearer Zusammenhang zwischen dem WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben und der WRV-Abnahme festgestellt. Je geringer die Wiederquellbarkeit nach einmaliger Trocknung ist, desto stärker ist die WRV-Abnahme. Dementsprechend ist die WRV-Abnahme auch in gleicher Weise wie das WRV trocken von der Ozonkonzentration abhängig (ohne Abbildung), dabei werden Werte für die WRV-Abnahme von bis zu 54% erreicht.

4.2.2.3.2 Bestimmung über das gebundene Wasser

Analog den sauerstoffbehandelten Zellstoffen konnte auch nach der Ozonbehandlung eine Abhängigkeit der W_{nf} -Abnahme von der initialen Quellung der amorphen Bereiche festgestellt werden. Die Werte für die W_{nf} -Abnahme liegen infolge der niedrigen initialen Quellung in der Größenordnung von 0 bis 10%. Ein Einfluss der Bleichparameter war nicht zu erkennen.

4.2.2.4 Papiertechnische Untersuchungen

4.2.2.4.1 Reißlänge

Bei der Reißlänge konnte kein Einfluss der Verfahrensparameter festgestellt werden. Dieser Effekt wurde auch von Soteland¹⁶⁸ für Sulfitzellstoffe beobachtet, aber nicht kommentiert. Es ist zwar ein Rückgang der Reißlänge gegenüber dem sauerstoffdelignifizierten Zellstoff zu verzeichnen, die Werte schwanken jedoch

zwischen ca. 5500 und 5800m. Der Ausgangszellstoff hatte zum Vergleich eine Reißlänge von 6000m. Eine Möglichkeit wäre, dass während der Mahlung die stark abgebauten Außenteile der Faser durch die quetschende Mahlung abgeschält werden und Fein- bzw. Schleimstoff bilden. An der Faseroberfläche wären dann wieder Fibrillen mit einem höheren Polymerisationsgrad freigelegt, die stärkere Faser-Faser-Bindungen bilden könnten. Der Feinstoff würde die Bildung von Faser-Faser-Bindungen noch unterstützen. Auf diese Weise könnte die durch den Abbau gesunkene Eigenfestigkeit der Fasern fast kompensiert werden.

4.2.2.4.2 Weiterreißarbeit

Bezüglich der Weiterreißarbeit wurde eine Abhängigkeit von der Ozonkonzentration festgestellt. Mit steigender Ozonkonzentration sinkt die Weiterreißarbeit parallel zur Kappazahl bzw. Grenzviskositätszahl ab (Abbildung 59).

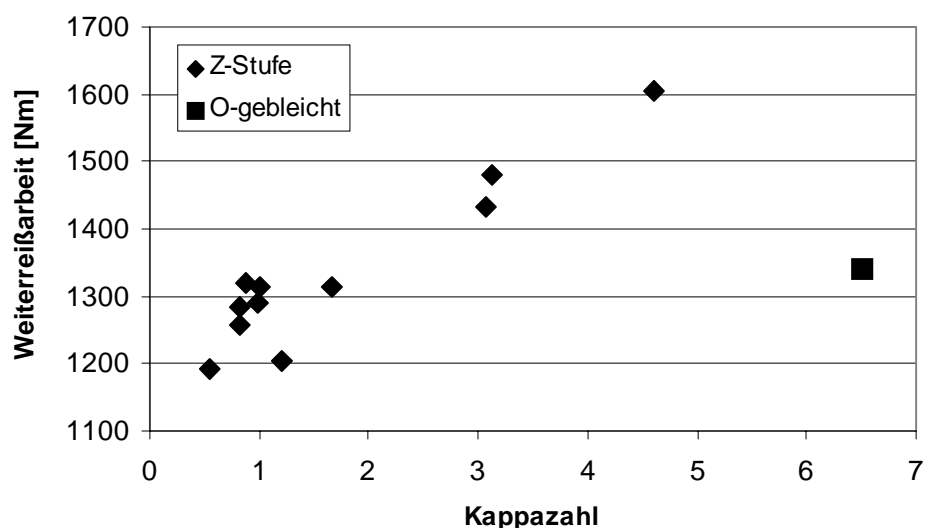


Abbildung 59: Zusammenhang zwischen Kappazahl und der Weiterreißarbeit in der Z-Stufe

Ein Grund für den starken Rückgang könnte eine durch den Abbau gesunkene Eigenfestigkeit der Fasern sein. Ein anderer Grund könnte die Bildung von Feinstoff während der Mahlung sein. Krüger¹⁶⁹ stellte fest, dass sich die Weiterreißarbeit von Kiefernulfatzellstoff durch die Zugabe von Strohzellstoff erhöhen lässt und führt dies auf eine bessere Faserbindung durch den höheren Feinstoffgehalt zurück. Wird der Anteil des Feinstoffes zu groß, so sinkt bei konstantem Blattgewicht die Anzahl der Langfasern, was zu einem Rückgang der Weiterreißarbeit führt. Die vermehrte Bildung von Feinstoff in Folge der Mahlung sollte zu dichteren Blättern führen. Da die

Rohdichte der Zellstoffblätter nach der Z-Stufe jedoch nur im Rahmen der Fehlergrenze schwankt und sich keine Veränderung zur Sauerstoff-Stufe ergab, ist es unwahrscheinlich, dass sich eine genügend große Menge Feinstoff bildet, um die Weiterreißarbeit abzusinken.

Am wahrscheinlichsten ist eine Kombination beider Effekte. Mit steigender Ozonkonzentration sinkt die Eigenfestigkeit der Faser und steigt der Feinstoffgehalt im Blatt. Ist die Faser-Faser-Bindung stärker als die Eigenfestigkeit, bricht die Faser beim Zugversuch auseinander, anstatt aus dem Blatt herausgezogen zu werden. Da sich beim Herausziehen einer Faser aus dem Flies die Wirkung einer Vielzahl von Reibungsstellen addiert, ist die Reibungsarbeit in der Regel wesentlich größer als die Kraft, die notwendig ist, um eine Faser zu zerbrechen. Je länger die Faser ist, desto mehr Reibungsstellen liegen vor und desto höher ist die Weiterreißarbeit. Wird die Faser nicht aus dem Blatt gezogen sondern zerbricht, führt dies zu einem Rückgang der Weiterreißarbeit.

4.2.2.4.3 Streukoeffizient

Der Streukoeffizient zeigt in der Z-Stufe keine Abhängigkeiten von den Bleichparametern. Mit Werten von 21 bis 21,9 m²/kg liegt der Streukoeffizient allerdings höher als beim sauerstoffgebleichten Ausgangszellstoff (20 m²/kg).

4.2.2.4.4 Absorptionskoeffizient

In Abbildung 60 ist die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Ozonkonzentration dargestellt. Wie erwartet, entwickelt sich der Absorptionskoeffizient parallel zur Kappazahl. Die starke Abnahme von ca. 1 (sauerstoffdelignifiziert) auf ca. 0,2 m²/kg zeigt die gute Bleichwirkung des Ozons.

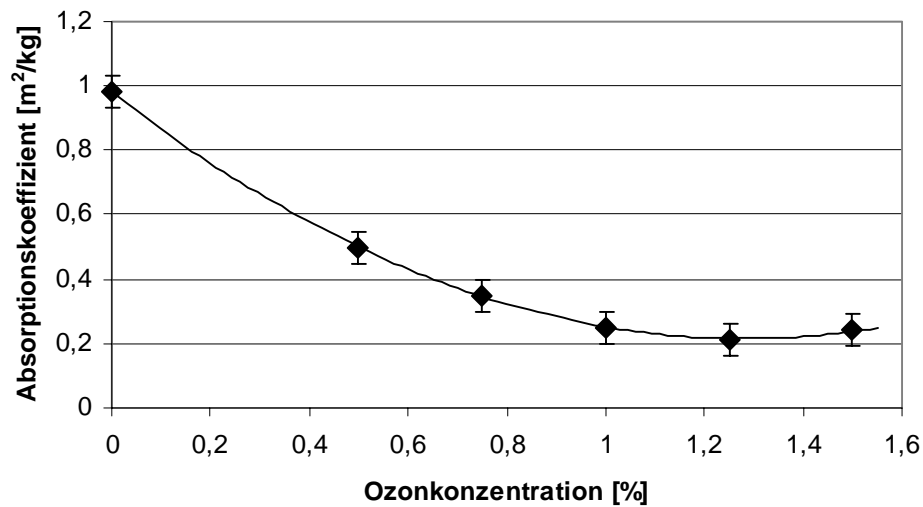


Abbildung 60: Einfluss der Ozonkonzentration in der Z-Stufe auf den Absorptionskoeffizienten

4.2.2.4.5 Weißgrad

Entsprechend der Kubelka-Munk-Gleichung ist der Weißgrad bei konstantem Streukoeffizienten direkt vom Absorptionskoeffizienten abhängig. Der starke Weißgradanstieg auf deutlich über 80% ISO zeigt die gute Bleichwirkung des Ozons (Abbildung 61).

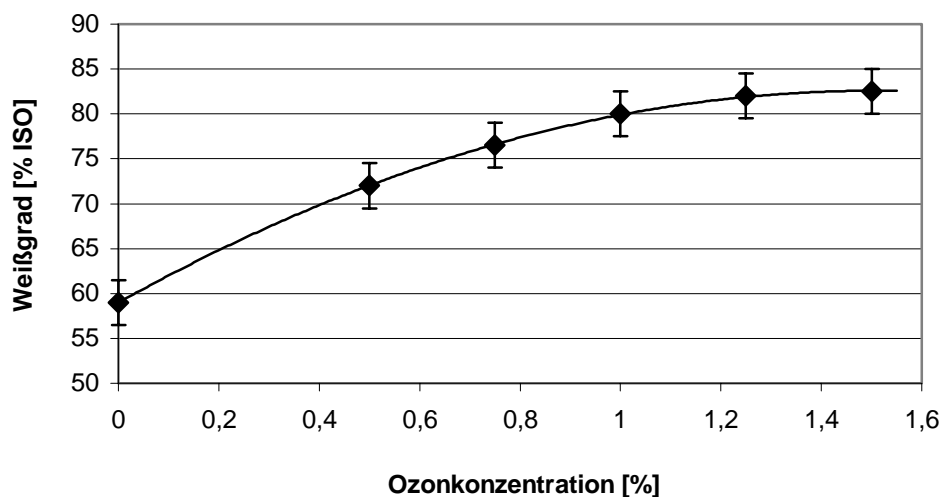


Abbildung 61: Einfluss der Ozonkonzentration in der Z-Stufe auf den Weißgrad

4.2.2.4.6 Opazität

Ebenso wie der Weißgrad ist die Opazität von der Ozonkonzentration abhängig (Abbildung 62) und entwickelt sich parallel zum Absorptionskoeffizienten.

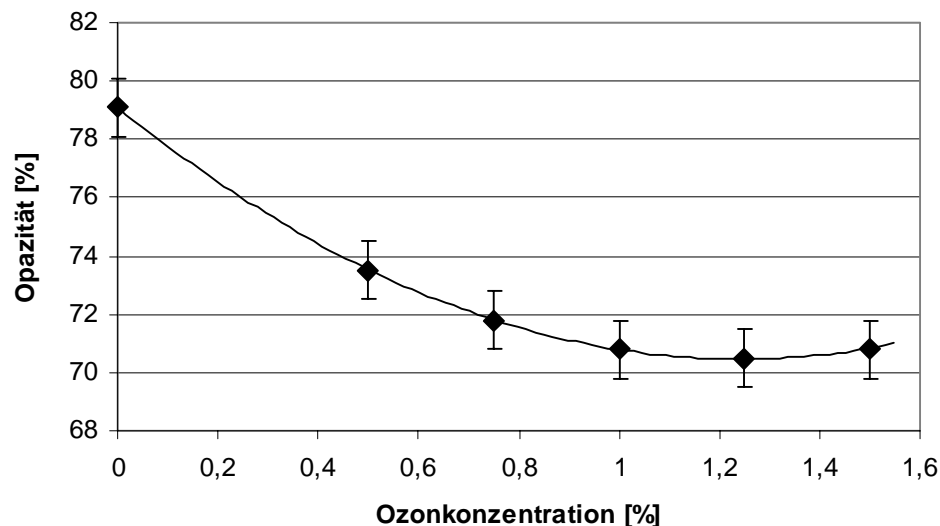


Abbildung 62: Einfluss der Ozonkonzentration in der Z-Stufe auf die Opazität

4.2.3 Gesamtbetrachtung der Ozon-Stufe

Eine Betrachtung der Primäreigenschaften zeigt, dass der Einfluss der Ozonkonzentration in zwei Abschnitte eingeteilt werden kann. Bei einer niedrigen Ozondosierung (bis ca. 1%) fallen sowohl die Kappazahl als auch der Gehalt an sauren Gruppen und die Grenzviskositätszahl mit steigender Ozonkonzentration ab. Bei höheren Konzentrationen bleiben diese Werte konstant. Bis zu dieser Ozonkonzentration kommt es zu einer Delignifizierung der Faser, der Abbau der Cellulose ist dabei direkt vom Grad der Delignifizierung abhängig. Der Gehalt an sauren Gruppen steigt bei hohen Konzentrationen in Folge einer Oxidation der Faser wieder leicht an. Der R_{18} -Wert entwickelt sich genau entgegengesetzt, er fällt erst ab Ozonkonzentrationen über 1% merklich ab, was in einer nachfolgenden alkalischen Endbleiche zu Ausbeuteverlusten führen kann. Parallel zur Kappazahl entwickelt sich auch der Absorptionskoeffizient. Dementsprechend steigt der Weißgrad bis zu ca. 82% ISO an, die Opazität geht hingegen zurück. Die Reißlänge ist im Gegensatz zu Sulfatzellstoffen¹⁵⁰ trotz des starken Abbaus in der Z-Stufe fast konstant. Die Weiterreißarbeit fällt, ausgehend von einem hohen Niveau, linear mit der Ozonkonzentration ab. Dieser Rückgang ist wahrscheinlich auf eine sinkende

Eigenfestigkeit und eine erhöhte Bildung von Feinstoff bei der Mahlung zurückzuführen. Es ist jedoch möglich, den Sulfitzellstoff ohne drastische Einbußen der Weiterreißarbeit auf Kappazahlen um 1,5 zu bleichen. Insgesamt kann eine Ozonkonzentration von 1% bezogen auf Fasern als optimal angesehen werden. Der pH-Wert hatte auf die untersuchten Eigenschaften keinen Einfluss.

Bei den Quellungseigenschaften ergeben sich in der Ozonstufe ähnliche Zusammenhänge wie in der O-Stufe. Die Verhornungsneigung, gemessen nach der WRV-Methode, ist linear abhängig von der Quellung einmal getrockneter Proben und die Verhornungsneigung, gemessen nach der DSC-Methode, abhängig von der Quellung der initialfeuchten Proben. Für den WRV-Wert einmal getrockneter Proben wurde außerdem ein linearer Zusammenhang mit der Kappazahl gefunden, was die Vermutung bestätigt, dass das Lignin als Spacer in der Faser wirkt und so die Verhornung vermindert. Das gebundene Wasser initialfeuchter Proben ist in der Ozonstufe ebenfalls von der Kappazahl abhängig, was wahrscheinlich auf die hohe Hydrophilie des Restlignins zurückzuführen ist. Ein Einfluss der Polyosen bzw. des R_{18} -Wertes konnte bei beiden Quellwerten nicht festgestellt werden.

4.3 Wasserstoffperoxid-Stufe TCF-Sequenz

4.3.1 Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.3.1.1 Kappazahlen

In den durchgeführten Untersuchungen konnte kein deutlicher Einfluss der Versuchsparameter auf die Kappazahl gefunden werden. Die Kappazahl sank von 1,2 (O-Z-gebleicht) auf 0,2 bis 0,3 ab. Da die Ausgangskappazahl sehr gering war und der größte Teil des Lignins schon bei den mildesten Bedingungen abreagiert^{170,171,172}, ist keine größere Differenzierung erwartet worden.

4.3.1.2 Saure Gruppen

Bezüglich des Gehalts an sauren Gruppen wurde ein Einfluss der NaOH-Konzentration (Abbildung 63), nicht aber der Wasserstoffperoxidkonzentration, festgestellt. Dass der Gehalt an sauren Gruppen mit zunehmender Natronlaugenkonzentration ansteigt,

könnte mit der notwendigen Aktivierung des Peroxids zusammenhängen, da das Peroxid abhängig vom pH-Wert in das eigentlich aktive Agens HOO^- dissoziiert. Eine ähnliche Abhängigkeit liegt auch in der EOP-Stufe vor. Eine andere Möglichkeit wäre eine Weiterreaktion der in der Z-Stufe gebildeten Carbonyle nach der Dakin-Reaktion¹⁷³. Der bei dieser Reaktion gebildete Ester hydrolysiert abhängig von der Laugenkonzentration.

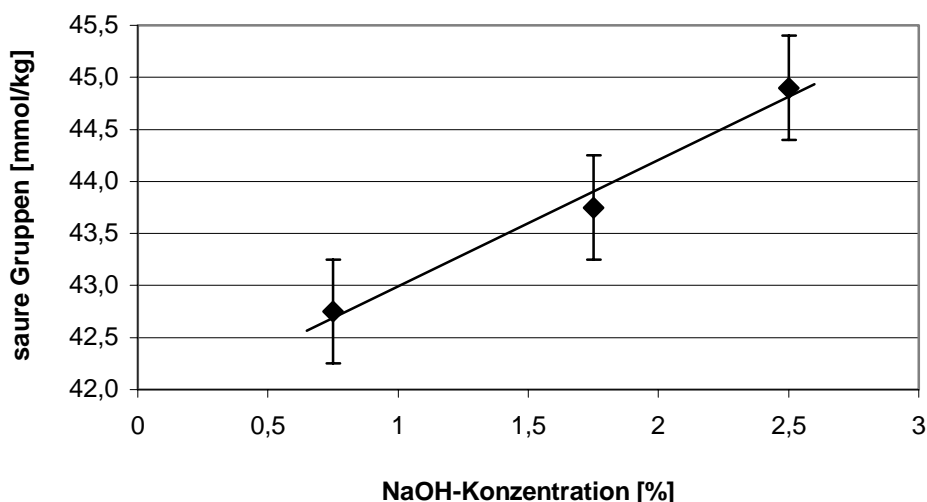


Abbildung 63: Einfluss der Natronlaugekonzentration auf den Gehalt an sauren Gruppen in der P-Stufe (TCF)

Eine weitere Möglichkeit wäre die oxidative Spaltung von Celluloseketten. Der geringe Rückgang der Grenzviskositätszahl weist aber eher auf eine Oxidation der reduzierenden Endgruppen z.B. durch eine peeling-Reaktion als auf eine Kettenspaltung hin. Ebenso wie beim Lignin können die in der Z-Stufe gebildeten Carbonyle nach der Dakin-Reaktion zu Carbonsäuren abreagieren. Ein direkter Zusammenhang mit der Kappazahl oder der GVZ konnte jedoch nicht beobachtet werden. Im Vergleich zum O-Z-gebleichten Ausgangszellstoff steigt der Gehalt an sauren Gruppen leicht von 38,3 mmol/kg auf 42 bis 45 mmol/kg trotz einer Kappareduktion, die mit einem Verlust von Sulfonsäurefunktionen verbunden sein kann, an.

4.3.1.3 Alkalilöslichkeiten

In Abbildung 64 ist die Abhängigkeit des R_{18} -Wertes von der bei der Bleiche eingesetzten Laugenkonzentration dargestellt. Dass es sich bei den gelösten Bestandteilen um stark abgebaute Polysaccharide aus der Z-Stufe handelt, die in dieser Stufe angewandten sauren Milieu noch nicht löslich wären, ist unwahrscheinlich, da sich in diesem Fall der R_{18} -Wert, wie die GVZ, schon bei milden Bedingungen im

Vergleich zur vorgeschalteten Z-Stufe (R_{18} : 90,5%) erhöhen müsste.

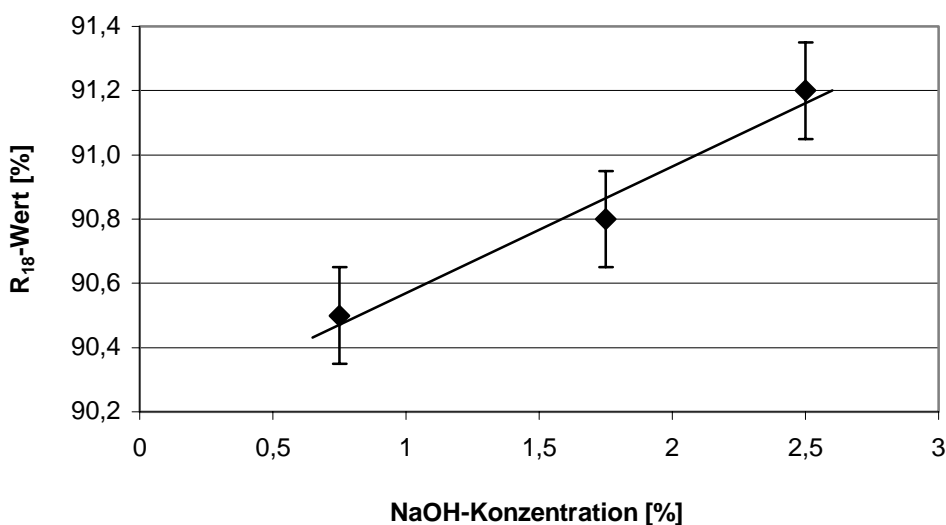


Abbildung 64: Einfluss der Natronlaugenkonzentration auf den R_{18} -Wert in der P-Stufe (TCF)

Die gute Korrelation mit der Konzentration an sauren Gruppen lässt darauf schließen, dass letztere für die erhöhte Löslichkeit der Polyosen während der Bleiche verantwortlich sind.

4.3.1.4 Grenzviskositätszahlen

Abbildung 65 zeigt den Einfluss der Peroxidkonzentration und der Bleichtemperatur auf die Grenzviskositätszahl der gebleichten Zellstoffe. Es wird deutlich, dass eine kombinierte Erhöhung der Temperatur und der Peroxidkonzentration zum größten Abfall der GVZ führt. Der Grund hierfür kann in der Bildung von Hydroxylradikalen liegen, die durch den homolytischen Zerfall der Hydroperoxide oder des Wasserstoffperoxids gebildet werden. Steigende Temperaturen sowie höhere Peroxidmengen begünstigen dabei die Radikalbildung. Der Rückgang der GVZ ist aber selbst bei den schärfsten Reaktionsbedingungen nicht sehr groß, so dass man davon ausgehen kann, dass innerhalb der P-Stufe nur wenige Radikale gebildet werden. Aufgrund der geringen Eingangskappazahl (1,2) sind auch nur noch wenige Gruppen am Lignin enthalten, die zur Radikalbildung beitragen können. Möglich wäre auch noch eine im alkalischen Milieu stattfindende peeling-Reaktion, die nur zu einem moderaten Abbau führen würde. Der geringe Rückgang der GVZ ist auch ein Indiz dafür, dass in der Z-Stufe kaum Carbonyle an der Cellulose gebildet werden, da diese in der P-Stufe nach der Dakin-Reaktion gespalten werden und dies zu einem deutlicheren Rückgang der Grenzviskositätszahl führen müsste.

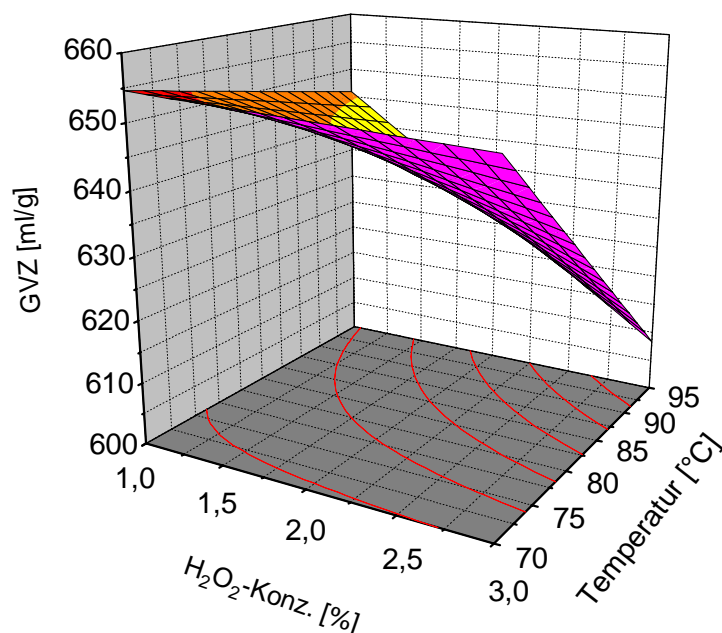


Abbildung 65: Einfluss der Peroxidkonzentration und der Bleichtemperatur auf die Grenzviskositätszahl in der P-Stufe (TCF)

Ein Einfluss der Laugenkonzentration wurde nicht festgestellt. Da jedoch der R_{18} -Wert und der Gehalt an sauren Gruppen mit steigender NaOH-Konzentration ansteigt, ist es möglich, dass sich der alkaliinduzierte Abbau (peeling) und das Lösen der abgebauten Bestandteile ausgleichen.

Gegenüber der vorgeschalteten Z-Stufe werden in der P-Stufe höhere Grenzviskositätszahlen erreicht. Begründet werden kann dies mit einem Lösen von stark abgebauten Polysacchariden beim Übergang von den sauren Bedingungen der Z-Stufe zu der alkalischen P-Stufe, wobei die Lösung der in der Z-Stufe oxidierten Polysaccharide schon bei sehr milden Bedingungen erfolgt. So liegt die GVZ des O-Z-gebleichten Ausgangszellstoffes bei 620, mit den mildesten Bedingungen in der P-Stufe wird hingegen eine GVZ von 660 erreicht. Werden die Reaktionsbedingungen verschärft, sinkt die GVZ durch weiteren Abbau wieder ab.

4.3.2 Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.3.2.1 Initiales Quellvermögen

4.3.2.1.1 Wasserrückhaltevermögen

Bezüglich des WRV-Wertes initialfeuchter Proben wurde kein Einfluss der Bleichparameter gefunden. Es ergibt sich aber eine Abhängigkeit von der Kappazahl (Abbildung 66), je kleiner die Kappazahl, desto geringer die Quellung. Dies scheint die bekannte Tatsache zu bestätigen, dass höhere Ligningehalte eine Spacerfunktion ausüben und damit das Wasserrückhaltevermögen vor allem getrockneter Proben erhöhen. Da das Lignin aber in dieser Bleichstufe schon sehr stark abgebaut ist, kann man eine solche Stützfunktion ausschließen, d.h. der Rückgang der Quellung kann nicht mehr auf eine fehlende Stabilisierung der Faser zurückgeführt werden. Der Grund könnte vielmehr in der geringeren Ladung durch Abnahme des Restligningehaltes liegen. Nach der Donnantheorie erhöhen die sauren Gruppen den osmotischen Druck in der Faser und darüber auch den Quellwert¹⁵⁹.

Ein direkter Zusammenhang mit dem Gehalt an sauren Gruppen konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Da auch Polyosen und oxidierte Cellulosen zum Gehalt an sauren Gruppen beitragen, ist eine direkte Zuordnung bei sehr geringen Ligninkonzentrationen schwierig. Dass das im endgebleichten Zellstoff enthaltene Lignin sehr viele saure Gruppen besitzt, zeigt ein Vergleich mit endgebleichten Sulfatzellstoffen, die in der Regel ca. 10 mmol/kg saure Gruppen enthalten.

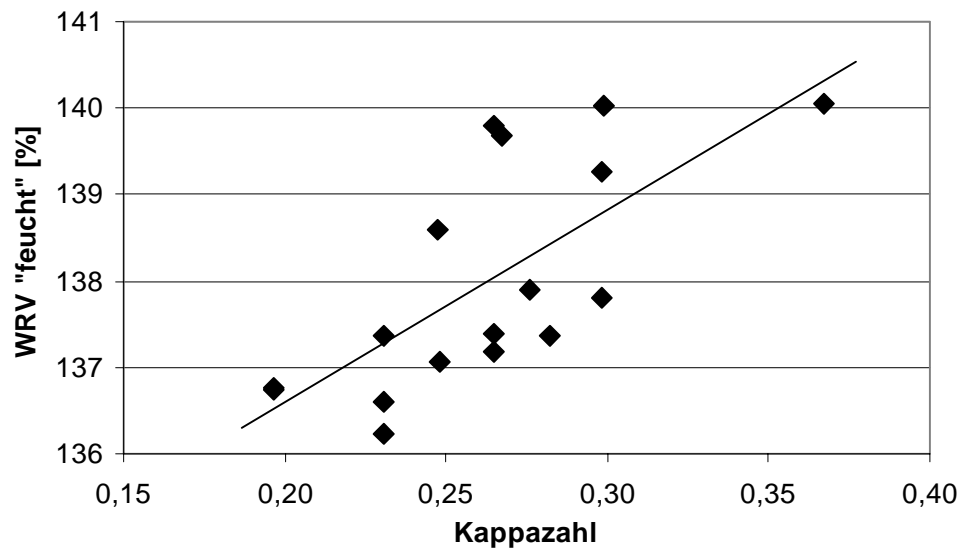


Abbildung 66: Einfluss der Kappazahl auf den WRV-Wert initialfeuchter Proben in der P-Stufe (TCF)

Die Werte des Wasserrückhaltevermögens lagen mit 136 bis 140% höher als beim O-Z-gebleichten Ausgangszellstoff (131%).

4.3.2.1.2 Gebundenes Wasser

Auch in Bezug auf das gebundene Wasser wurde kein Einfluss der Bleichbedingungen festgestellt. Mit 0,300 g/g bis 0,370 g/g lagen die Werte im Bereich des O-Z-gebleichten Ausgangszellstoffs mit 0,350 g/g. Die Quellung der amorphen Bereiche im feuchten Zustand, die durch den Anteil an nicht gefrierendem Wasser charakterisiert wird, steigt tendenziell leicht mit fallendem R_{18} -Wert (Abbildung 67).

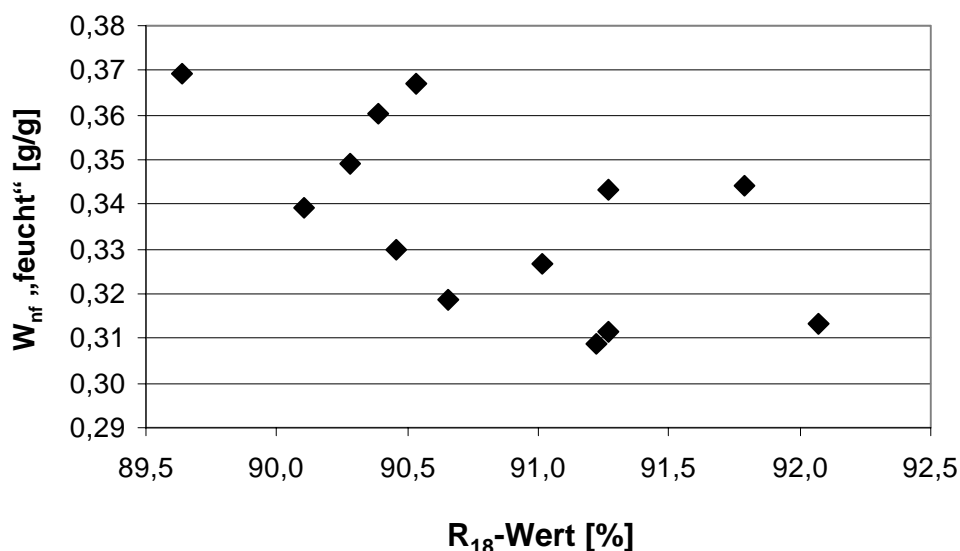


Abbildung 67: Zusammenhang zwischen dem R_{18} -Wert und dem W_{nf} -Wert initialfeuchter Proben in der P-Stufe (TCF)

Dies könnte mit den in diesen Bereichen eingeschlossenen oder gebundenen sauren Gruppen zusammenhängen. Je höher der Anteil an Polyosen und abgebauten Cellulosen ist, desto höher muss auch der Gehalt an sauren Gruppen in den amorphen Bereichen sein. Durch den dadurch verstärkten osmotischen Druck und die plastifizierende Wirkung kurzkettiger Bestandteile steigt die Quellung an.

4.3.2.2 Quellung nach einmaliger Trocknung

4.3.2.2.1 Wasserrückhaltevermögen

Bei den durchgeführten Untersuchungen liegt keine Abhängigkeit des WRV-Wertes getrockneter und wiederbefeuchteter Proben von den Bleichparametern vor. Im Unterschied zu den vorgeschalteten Bleichstufen wird auch kein Zusammenhang zwischen dem WRV „trocken“ und der Kappazahl erkennbar, sondern zwischen WRV „trocken“ und dem R_{18} -Wert (Abbildung 68). Der Grund hierfür könnte sein, dass nicht mehr ausreichend Lignin in der Faser vorhanden ist, um als Spacer wirken zu können und so der Einfluss der Polyosen bzw. oxidierten Cellulosen zum Tragen kommt. Dass bei Sulfatzellstoffen die Polyosen die Verhornung beeinflussen, ist von mehreren Autoren festgestellt worden^{75,174}.

In Sulfitzellstoffen haben die Polyosen nach dem Aufschluss die meisten Seitenketten und einen Teil ihrer Carboxylgruppen (vgl. Kapitel 2.1.1.2.) und somit einen Großteil

ihrer möglichen Spacerwirkung verloren. Die verbliebenen verzweigten und geladenen Polyosen werden während der Bleiche bevorzugt aus der Faser gelöst, so dass sich der Anteil ungeladener unverzweigter Polyosen mit fortschreitender Bleiche erhöht, gleichzeitig sinkt so die mögliche Spacerwirkung. Ein weiterer Grund für die geringe Spacerwirkung ist die gleichmäßigere Verteilung der Polyosen über den Faserquerschnitt. Durch diese Effekte tritt der geringe verhornungsvermindernde Effekt der Polyosen bei Sulfitzellstoffen erst bei sehr kleinen Kappazahlen auf.

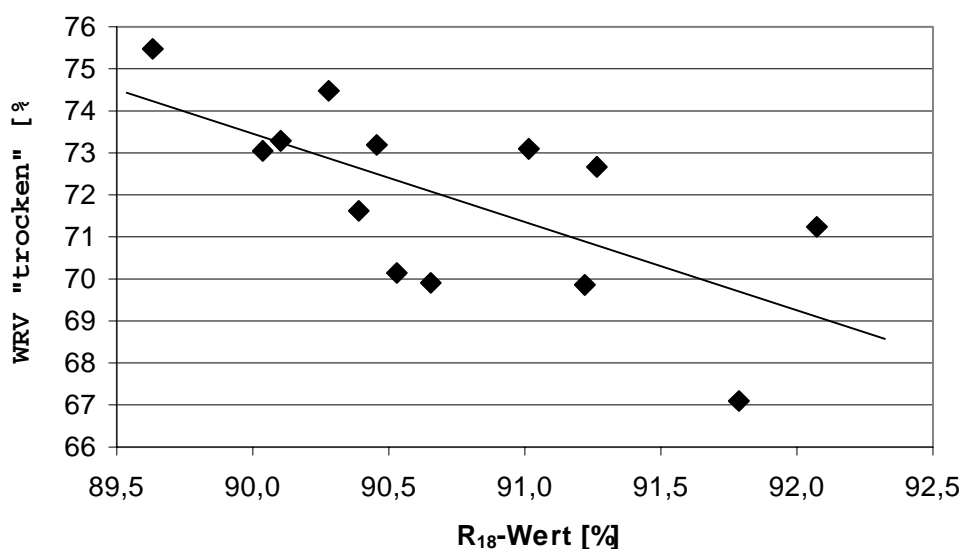


Abbildung 68: Zusammenhang zwischen dem R_{18} -Wert und dem WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben in der P-Stufe (TCF)

Die Spacerwirkung des Lignins zeigt sich vielleicht in den insgesamt höheren WRV-Werten verglichen mit der vorgeschalteten Ozonstufe. Der WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben steigt von 65,4% (O-Z-gebleicht) auf 67% bis 75,5% trotz eines teilweise niedrigeren Polyosengehaltes. Der Grund hierfür könnte im höheren Gehalt an sauren Gruppen liegen, die zum einen eine Wiederquellung begünstigen und zum anderen vielleicht durch sterische Effekte die Ausbildung von H-Brücken bei der Trocknung beeinflussen.

4.3.2.2.2 Gebundenes Wasser

Abbildung 69 zeigt die Abhängigkeit der Menge an gebundenem Wasser von Reaktionszeit und Temperatur in der Peroxid-Stufe (TCF) und die Wechselwirkung

zwischen diesen Parametern. Durch eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen sinkt die Wiederquellbarkeit nach einmaliger Trocknung ab, wobei die Temperatur einen größeren Einfluss als die Reaktionszeit hat. Zurückführen könnte man diesen Effekt auf das Lösen von verzweigten und/oder kurzkettigen Polyosen. In Bereichen, in denen Polyosen vollständig von der Fibrillenoberfläche gelöst wurden, können sich diese zusammenlagern (Fibrillenverbänderung)¹⁶¹ und so bei der Trocknung besser H-Brücken ausbilden. Eine weitere Möglichkeit ist die Deacetylierung des Glucomannans. Das nur sehr gering verzweigte Glucomannan kann dann stärker an die Cellulose gebunden werden¹⁶², was ebenfalls zu einer verstärkten Wasserstoffbildung beitragen kann.

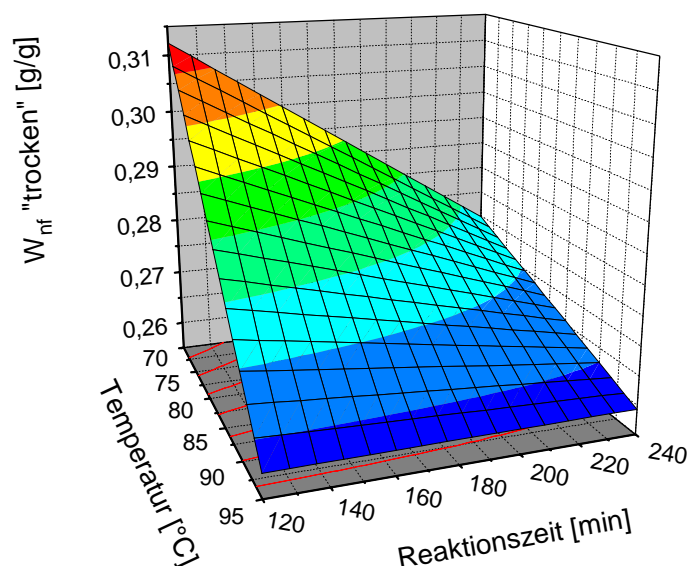


Abbildung 69: Einfluss der Reaktionstemperatur und –zeit auf das gebundene Wasser getrockneter und wiederbefeuchteter Proben in der P-Stufe (TCF)

Analog kann man auch die Wechselwirkung zwischen der Reaktionszeit und der Laugenkonzentration erklären (Abbildung 70). Allerdings müssen hier beide Parameter gleichzeitig erhöht werden, um ein Absinken des W_{nf} „trocken“ zu bewirken. Unter diesen Bedingungen können die gebildeten, hoch polaren, niedermolekularen Polysaccharide gelöst werden. Der leichte Anstieg mit steigender NaOH-Konzentration bei kurzen Reaktionszeiten kann vielleicht auf die Bildung von Carboxylgruppen zurückgeführt werden, die eine Quellung nach einmaliger Trocknung begünstigen.

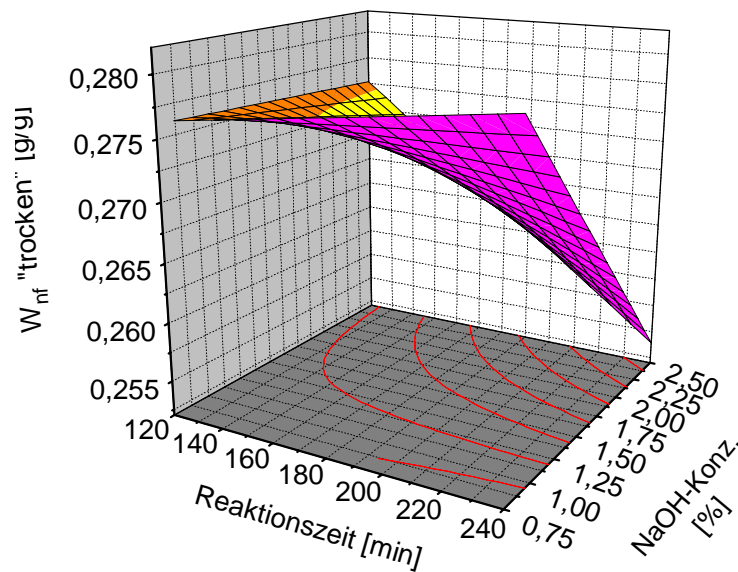


Abbildung 70: Einfluss der Reaktionszeit und der Laugenkonzentration auf das gebundene Wasser getrockneter und wiederbefeuchteter Proben in der P-Stufe (TCF)

Gegenüber dem O-Z-gebleichten Ausgangszellstoff (0,317 g/g) liegen die in der P-Stufe erreichten Werte für das W_{nf} „trocken“ teilweise deutlich niedriger.

4.3.2.3 Einfluss auf die Verhornungsneigung

4.3.2.3.1 Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen

Bei den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich kein Einfluss der Bleichparameter auf die WRV-Abnahme. Analog den vorgeschalteten Stufen besteht jedoch ein linearer Zusammenhang zwischen dem WRV-Wert einmal getrockneter Proben und der WRV-Abnahme (Abbildung 71). Mit einem Rückgang von 45 bis 52% ist die Verhornungsneigung etwas geringer als im O-Z-gebleichten Ausgangszellstoff mit 51%.

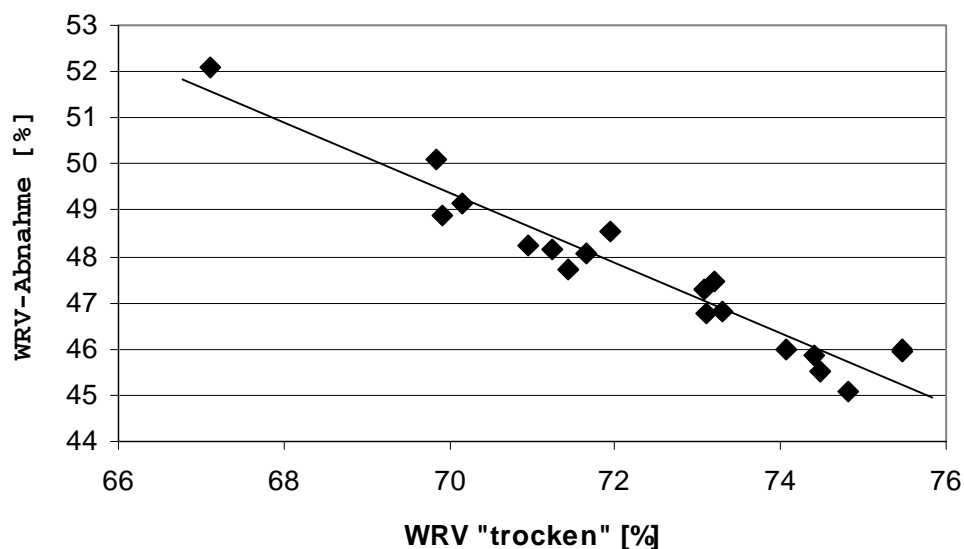


Abbildung 71: Zusammenhang zwischen dem WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben und der WRV-Abnahme in der P-Stufe (TCF)

4.3.2.3.2 Bestimmung über das gebundene Wasser

Die Verhornungsneigung, gemessen nach der DSC-Methode, ist sowohl vom Wert der initialfeuchten Proben als auch vom Wert der getrockneten und wiederbefeuchteten Proben abhängig (Abbildung 72). Ein direkter Zusammenhang zwischen W_{nf} „feucht“ und W_{nf} „trocken“ konnte nicht nachgewiesen werden.

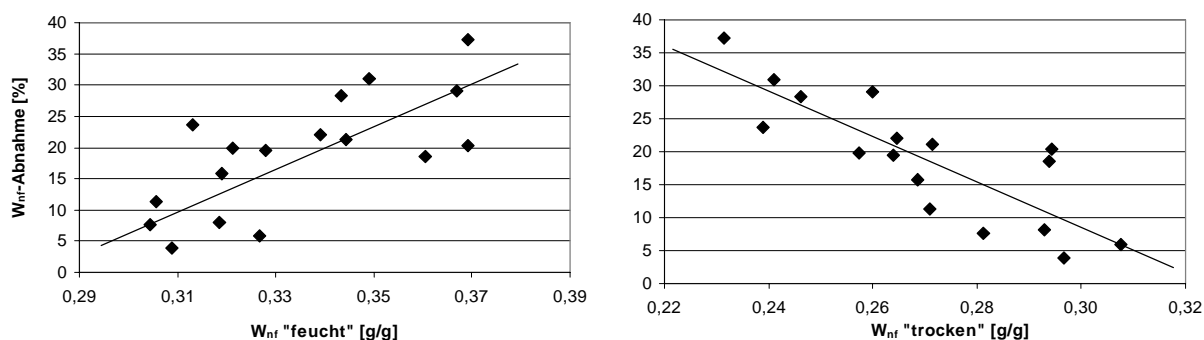


Abbildung 72: Zusammenhang zwischen dem gebundenen Wassers initialfeuchter und getrockneter und wiederbefeuchteter Proben und der W_{nf} -Abnahme in der P-Stufe (TCF)

Mit Werten zwischen 4 und 37% ist die Verhornungsneigung im Mittel höher als im O-Z-gebleichten Ausgangszellstoff mit 9%. Der Grund hierfür liegt in den sehr niedrigen Werten für das W_{nf} „trocken“. Bezüglich der Bleichparameter zeigen sich die

gleichen Abhängigkeiten wie bei W_{nf} „trocken“ (siehe dort).

4.3.2.4 Papiertechnische Untersuchungen

4.3.2.4.1 Reißlänge

Die Reißlänge sinkt in der P-Stufe mit steigender Reaktionszeit (Abbildung 73). Der eher moderate Abfall kann nicht abschließend geklärt werden, da ein Zusammenhang zwischen der Reißlänge und z.B. dem R_{18} -Wert wie in der O- und der EOP-Stufe oder dem WRV-Wert, nicht festgestellt werden konnte.

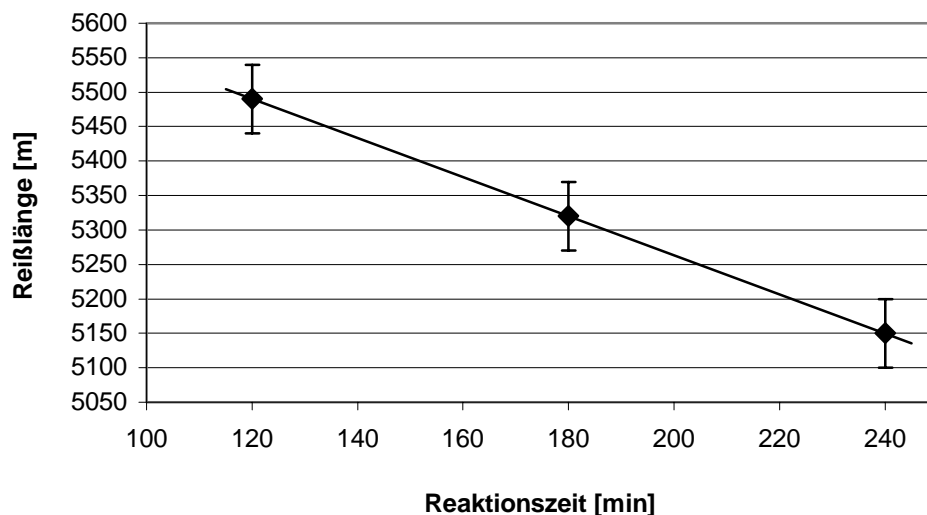


Abbildung 73: Einfluss der Reaktionszeit auf die Reißlänge in der P-Stufe (TCF)

Erstaunlich ist, dass nach der P-Stufe die Reißlängen im Vergleich mit dem O-Z-gebleichten Zellstoff (5730m) niedriger liegen (5930m bis 4820m), obwohl WRV-Wert und GVZ ansteigen. Analog den vorgeschalteten Stufen existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Reißlänge und dem Streukoeffizienten (Abbildung 74), was darauf hinweist, dass die Fasern mit zunehmender Reaktionsdauer bei der Blattbildung weniger Faser-Faser-Bindungen ausbilden. Dies steht allerdings im Widerspruch zum gestiegenen WRV-Wert, der zu einer verstärkten Deformierbarkeit der Fasern und damit zu einem besseren Faser-Faser-Bindungsvermögen führen sollte.

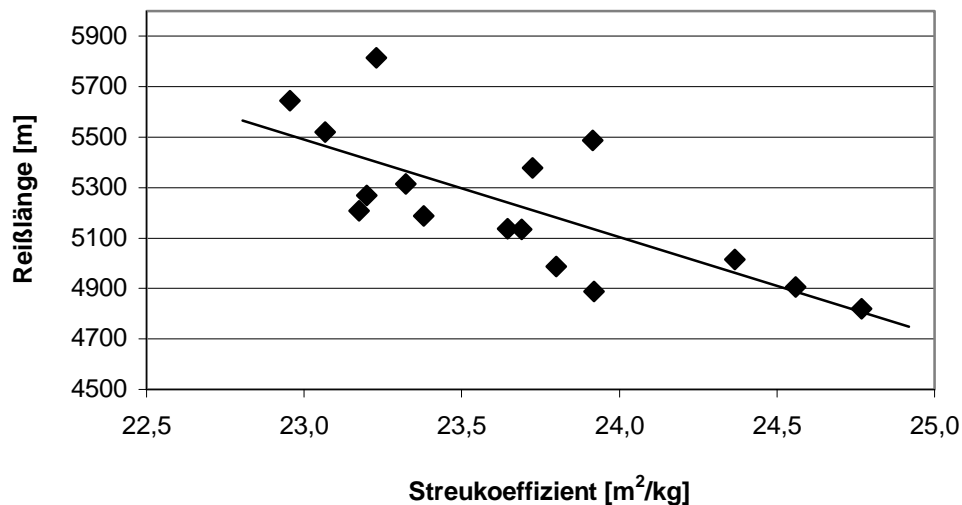


Abbildung 74: Zusammenhang zwischen dem Streukoeffizienten und der Reißlänge in der P-Stufe (TCF)

4.3.2.4.2 Weiterreißarbeit

Die Weiterreißarbeit zeigte innerhalb der P-Stufe (TCF) keine Abhängigkeit von den Bleichparametern. Die erreichten Werte liegen aber mit 1000 bis 830 Nm deutlich unter dem Niveau des O-Z-gebleichten Ausgangszellstoffes mit 1315 Nm. Im Gegensatz zu den vorgeschalteten Bleichstufen konnte kein Zusammenhang mit der Kappazahl gefunden werden. Da alle Versuche nach der gleichen Versuchsvorschrift durchgeführt wurden, kann eine stark veränderte Faserlänge als Grund für den Rückgang ausgeschlossen werden. Ebenso unwahrscheinlich ist die Bildung von Feinstoff bei der Mahlung, wie bei der Z-Stufe vermutet, da in diesem Fall die Reißlänge durch die gestiegenen Faser-Faser-Bindungen zunehmen müsste. Der Grund könnte in einer gesunkenen Einzelfaserfestigkeit liegen, obwohl die GVZ gegenüber der Z-Stufe leicht ansteigt.

4.3.2.4.3 Absorptionskoeffizient

Abbildung 75 zeigt die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Reaktionszeit. Da die in der P-Stufe ablaufenden ionischen Reaktionen sehr langsam verlaufen, fallen die Werte auch bei langen Reaktionszeiten weiter ab. Ausgehend von dem O-Z-gebleichten Ausgangszellstoff ($0,22 \text{ m}^2/\text{kg}$) kann der Absorptionskoeffizient in der P-Stufe auf $0,24 \text{ m}^2/\text{kg}$ bis $0,07 \text{ m}^2/\text{kg}$ gesenkt werden.

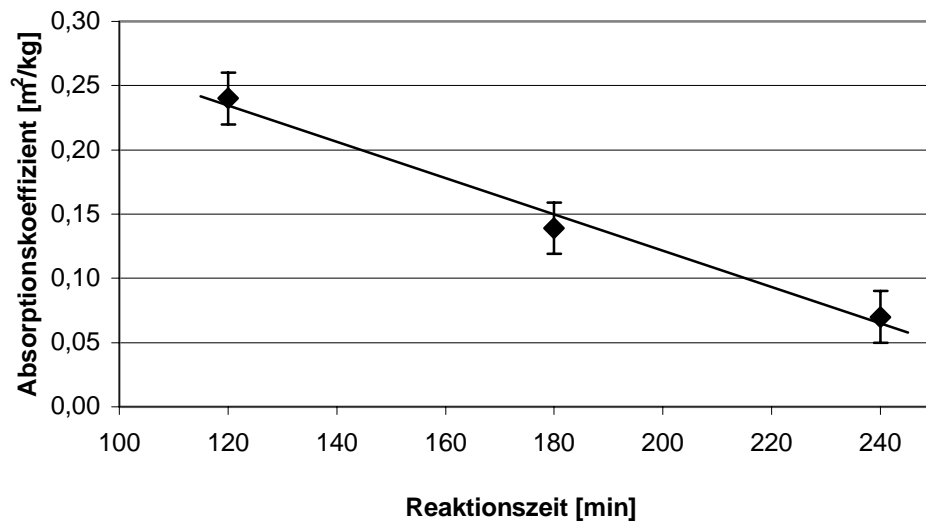


Abbildung 75: Einfluss der Reaktionszeit auf den Absorptionskoeffizienten in der P-Stufe (TCF)

4.3.2.4.4 Streukoeffizient

Der Streukoeffizient steigt linear mit steigender Reaktionsdauer an (ohne Abbildung). Wie bereits erwähnt, existiert ein linearer Zusammenhang mit der Reißlänge, was darauf hindeutet, dass die Zahl der Faser-Faser-Bindungen mit steigender Bleichdauer abnimmt. Die Werte steigen im Vergleich zum O-Z-gebleichten Zellstoff (21,6 m²/kg) auf 22,9 bis 24,7 m²/kg.

4.3.2.4.5 Weißgrad

Der Weißgrad ist innerhalb der P-Stufe linear vom Absorptionskoeffizienten abhängig, es existiert ebenfalls eine Abhängigkeit von der Bleichdauer (ohne Abbildung). Ein Einfluss des Streukoeffizienten konnte durch die starke Streuung der Werte nicht beobachtet werden. Abhängig vom Absorptionskoeffizienten werden Weißgrade von 83 bis 87% ISO erreicht (O-Z-gebleicht 80% ISO).

4.3.2.4.6 Opazität

Die Opazität ist innerhalb der P-Stufe (TCF) nicht von den Bleichparametern abhängig. Die Werte steigen im Vergleich mit dem O-Z-gebleichten Ausgangszellstoff von 70,6% auf 70,4 bis 74,4%.

4.3.3 Gesamtbetrachtung der Peroxid-Stufe TCF-Sequenz

Das Ziel der letzten Bleichstufe einer Bleichsequenz ist die Endbleiche des Zellstoffes. Zielgröße ist deshalb nicht mehr die Kappazahl, sondern der erreichbare Weißgrad bei möglichst guten mechanischen Eigenschaften. Der Weißgrad ist innerhalb der P-Stufe nur von der Reaktionszeit abhängig, eine Korrelation mit der Kappazahl, wie in den vorgeschalteten Stufen, war nicht gegeben. Dies kann zwei Gründe haben, erstens ist das in der P-Stufe erreichte Kappaniveau (0,2-0,3) so gering, dass man nicht mehr davon ausgehen kann, dass die Kappazahl den wahren Restligningehalt widerspiegelt. Zum anderen liegen die Unterschiede in den Kappazahlen in der Nähe der Fehlergrenze. Die Veränderung des Absorptionskoeffizienten, die zur Erhöhung des Weißgrades führt, kann aus diesen Gründen ebenfalls nicht mit der Kappazahl korreliert werden. Der relativ starke Rückgang des Absorptionskoeffizienten zeigt jedoch, dass noch Chromophore am Lignin abgebaut werden, auch wenn sich dieser Abbau nicht in der Kappazahl niederschlägt. Durch eine Erhöhung der Reaktionszeit von zwei auf vier Stunden kann der Weißgrad von 83% ISO auf 87% erhöht werden. Allerdings sinkt die Reißlänge mit steigender Bleichdauer ab. Der Rückgang konnte jedoch mit keiner der untersuchten Primäreigenschaften korreliert werden.

Da auch die Weiterreißarbeit im Vergleich zum O-Z-gebleichten Ausgangszellstoff um bis zu 35% zurückgeht, eine Abhängigkeit von den Bleichparametern jedoch nicht vorliegt, ist es möglich, dass die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auf die vorgeschaltete Ozonstufe zurückzuführen ist. Bereits in der Z-Stufe wurde vermutet, dass ein Absinken der Eigenfestigkeit der Fasern für den Rückgang der Weiterreißarbeit mit verantwortlich ist. Die Faser könnte durch das Ozon so weit vorgeschädigt sein, dass die in der P-Stufe herrschenden Bedingungen zu einem weiteren Rückgang der Festigkeiten führen. Ein Grund für die vermutlich gesunkene Eigenfestigkeit könnte die sehr niedrige Grenzviskositätszahl sein. Ein Hinweis für diese Vermutung ist die Tatsache, dass die mechanischen Eigenschaften in der P-Stufe der ECF-Sequenz konstant und auf dem hohen Niveau der vorgeschalteten D-Stufe bleiben.

Da die technologischen Eigenschaften nur von der Bleichdauer abhängen, kann aus

ökonomischen und ökologischen Gründen mit geringem Chemikalieneinsatz und niedriger Temperatur gebleicht werden. Bezüglich der gegenläufigen Entwicklung von Weißgrad und Reißlänge muss abgewogen werden, welcher Parameter für das Endprodukt die größere Bedeutung besitzt.

Den größten Einfluss auf die Verhornungsneigung der Fasern hat die Natronlaugenkonzentration. Durch eine Erhöhung der Laugenkonzentration steigt der R_{18} -Wert an, wobei besonders hochquellende Polyosen aus der Faser gelöst werden. Dies wirkt sich negativ auf den WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben und darüber auf die WRV-Abnahme aus. Die Verhornungsneigung, gemessen nach der DSC-Methode, sinkt hingegen, da das W_{nf} „feucht“ mit steigendem R_{18} -Wert kleiner wird.

4.4 EOP-Stufe

4.4.1 Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.4.1.1 Kappazahlen

Abbildung 76 zeigt den Einfluss der Wasserstoffperoxidkonzentration auf die Kappazahl. Auffällig ist, dass die Kappazahl bei Peroxidmengen über 1% wieder ansteigt. Dieser Effekt kann nicht auf einen Zerfall des Peroxids infolge einer zu hohen Konzentration zurückgeführt werden, da dies zu einem radikalischen Abbau des Lignins führen würde und auch kein Einfluss des Peroxids auf die Grenzviskositätszahl und die sauren Gruppen festgestellt wurde. Möglich ist jedoch, dass sich der Sauerstoff und das Peroxid negativ beeinflussen und die Reaktion auf diese Weise gehemmt wird. Da die Reißlänge ein Maximum bei einer Peroxidmenge von 1% erreicht und danach abfällt, kann es auch sein, dass Reaktionen stattfinden, die durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen nicht detektiert werden können. Eine Möglichkeit wäre hier eine Verschiebung der Selektivität hin zur Cellulose.

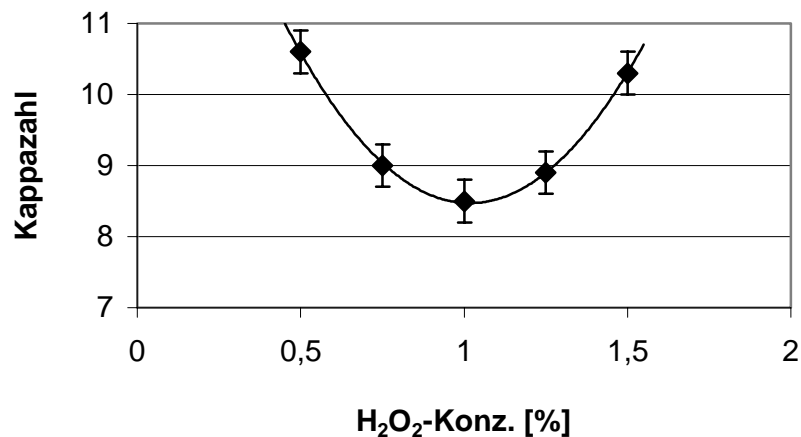


Abbildung 76: Einfluss der Wasserstoffperoxidkonzentration in der EOP-Stufe auf die Kappazahl

Schon durch sehr geringe Mengen von Natronlauge kann die Kappazahl von 15,3 (Fisi ungebleicht) auf knapp unter 10 reduziert werden. Erklärt werden kann dieser Effekt mit der sehr guten Löslichkeit des Sulfitlignins, das infolge des Aufschlusses stark abgebaut und sehr hydrophil ist. Außerdem liegt der Großteil des Restlignins in Sulfitzellstoffen in den Außenschichten der Fasern vor, wodurch eine Extraktion weiter begünstigt wird. Eine Erhöhung von 1 auf 1,5% NaOH bewirkt dagegen keine weitere Verbesserung der Delignifizierung (Abbildung 77).

Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch die Dissoziation des Peroxids Lauge verbraucht wird und somit die Basizität der Bleichlauge so weit absinkt, dass sie nicht mehr für eine Aktivierung der Reaktion ausreicht. Durch eine Erhöhung der Laugenkonzentration über 1,5% wird die Basizität soweit erhöht, dass das Lignin weiter abgebaut werden kann. Der End-pH der Bleichlauge lag bei geringen Natronlaugenkonzentrationen zwischen 9 und 10, bei hohen Konzentrationen bei bis zu 11,5.

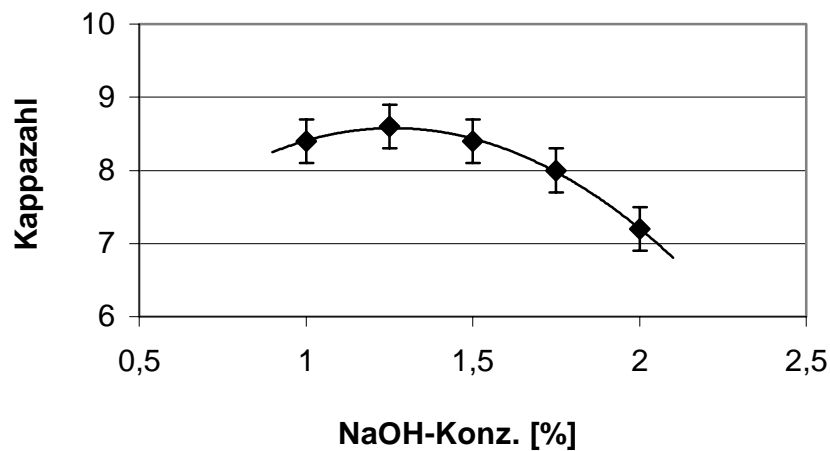


Abbildung 77: Einfluss der Natronlaugenkonzentration in der EOP-Stufe auf die Kappazahl

Obwohl in der Literatur beschrieben wird, dass für die EOP-Stufe niedrigere Temperaturen als in einer Sauerstoffstufe möglich sind¹⁷⁵, beginnt die Delignifizierung analog der O-Stufe erst bei ca. 80-85°C (Abbildung 78). Der Grund hierfür kann in der notwendigen Aktivierung des Sauerstoffs liegen, der bei niedrigen Temperaturen relativ reaktionsträge ist. Auch das im System enthaltene Wasserstoffperoxid führt bei diesen Temperaturen nicht zu einem Abbau des Lignins, da nach Gellerstedt¹⁴⁰ und Lachenal¹⁴¹ für eine ligninabbauende Peroxidbleiche Radikale notwendig sind, die erst bei höheren Temperaturen gebildet werden. Je weiter die Temperatur erhöht wird, desto mehr treten Radikalreaktionen in der Vordergrund, die zu einem verstärkten Ligninabbau führen. Außerdem wird durch die erhöhte Temperatur das Lösen der abgebauten Faserbestandteile begünstigt.

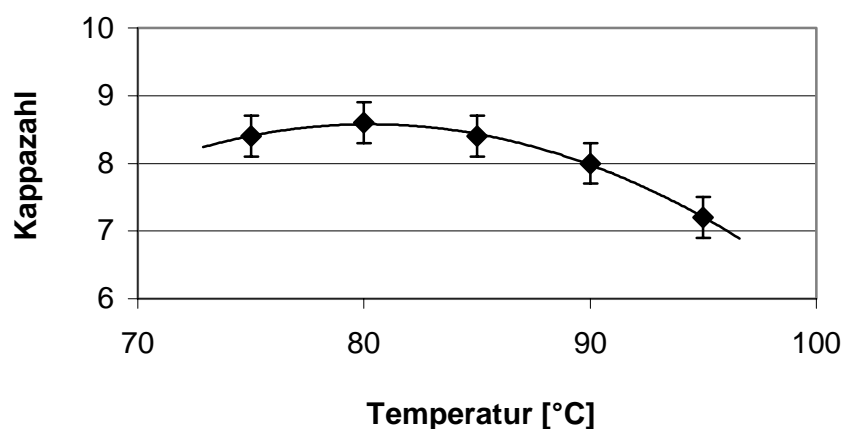


Abbildung 78: Einfluss der Bleichtemperatur in der EOP-Stufe auf die Kappazahl

Von der Bleichdauer ist die Kappazahl fast linear abhängig. Auch hier zeigt sich die

gute Löslichkeit des Sulfitlignins, da schon eine Bleichdauer von 30min zu einem Rückgang der Kappazahl auf ca. 9 führt. Wird die Reaktionszeit von 30 min auf 120 min verlängert, so fällt die Kappazahl je nach Laugenkonzentration und Temperatur auf 7,5 bis 6,5 (ohne Abbildung). Begründet werden könnte dieser lineare Rückgang damit, dass dem Wasserstoffperoxid wesentlich mehr reaktive Gruppen am Lignin für Reaktionen zur Verfügung stehen als dem Sauerstoff (vgl. Verlauf in der O-Stufe). Außerdem verlaufen die ionischen Reaktionen des H_2O_2 langsam, was sich in den hohen Verweilzeiten einer reinen P-Stufe niederschlägt.

4.4.1.2 Saure Gruppen

Ein direkter Vergleich von Kappazahl und sauren Gruppen ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen beiden Größen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die meisten sauren Gruppen am Lignin lokalisiert sind und nicht wie im Sulfatzellstoff an den Polyosen. Analog der Kappazahl kommt es schon bei milden Reaktionsbedingungen zu einem Rückgang der sauren Gruppen von 91,2 mmol/kg (ungebleicht) auf 70-72mmol/kg.

Die Konzentration der sauren Gruppen im Zellstoff sinkt bis zu einer Laugenkonzentration von ca. 1,6% ab (Abbildung 79), obwohl in diesem Bereich sowohl die Kappazahl als auch der R_{18} -Wert konstant sind. Eine Möglichkeit wäre, dass hochgeladene Ligninbruchstücke, auf die die Kappazahl nicht oder nur wenig anspricht, aus der Faser gelöst werden. Denselben Effekt könnten auch hochgeladene Polysaccharide hervorrufen. Wird die Laugenkonzentration weiter erhöht, so kommt es zum Ligninabbau und infolge des Peroxideinsatzes auch zur Generierung neuer saurer Gruppen. Bei hohen OH-Ionenkonzentrationen werden schließlich mehr saure Gruppen durch das Peroxid erzeugt als durch die Natronlauge extrahiert.

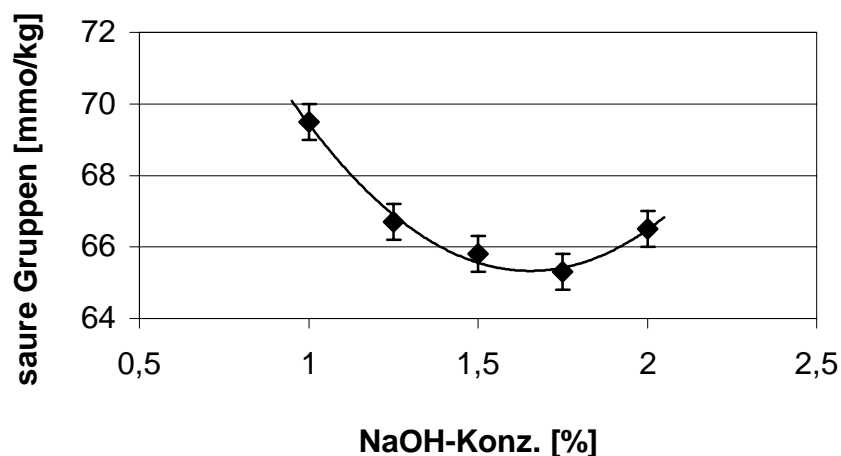


Abbildung 79: : Einfluss der Natronlaugenkonzentration auf den Gehalt der sauren Gruppen in der EOP-Stufe

Entsprechend kann auch der Einfluss der Reaktionstemperatur erklärt werden (Abbildung 80). Bei niedrigen Temperaturen (75-85°C) findet noch keine Reaktion statt, die zu einer Verringerung der Kappazahl führt. Hochgeladene Bestandteile können jedoch aus der Faser gelöst werden. Liegt die Temperatur über 85°C, kommt es infolge der ablaufenden Reaktionen zur Bildung neuer saurer Gruppen. Ist die Natronlaugenkonzentration hoch genug, werden die neu generierten hydrophilen Lignine extrahiert und die sauren Gruppen nehmen weiter ab. Bei geringer Natronlaugenkonzentration können die Abbauprodukte nicht in dem Maße gelöst werden, was zu einem leichten Ansteigen der sauren Gruppen führt.

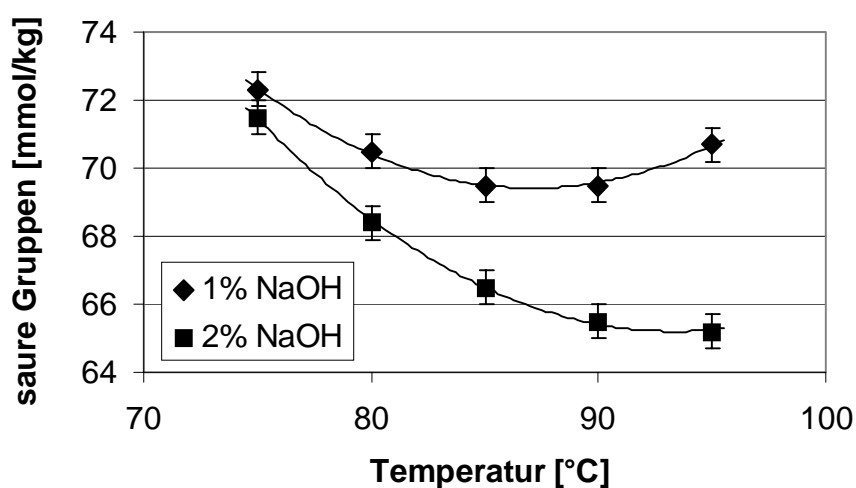


Abbildung 80: Einfluss der Bleichtemperatur in der EOP-Stufe bei verschiedenen Natronlaugenkonzentrationen auf den Gehalt der sauren Gruppen

In Abbildung 81 ist der Einfluss der Reaktionszeit auf den Gehalt an sauren Gruppen dargestellt. Bis zu einer Reaktionsdauer von ca. 80min entwickeln sich saure Gruppen und Kappazahl parallel. Wird die Reaktionszeit weiter verlängert, kommt es zu einem leichten Anstieg der sauren Gruppen, da die neu gebildeten sauren Gruppen nicht mehr aus der Faser extrahiert werden. Das Absinken der Grenzviskositätszahl ab ca. 80 min (Abbildung 84) deutet darauf hin, dass verstärkt Polysaccharide angegriffen werden, durch deren Oxidation Carboxylgruppen entstehen. Mögliche ionische Reaktionen des Wasserstoffperoxids sind nicht sehr wahrscheinlich, da sie längere Reaktionszeiten benötigen.

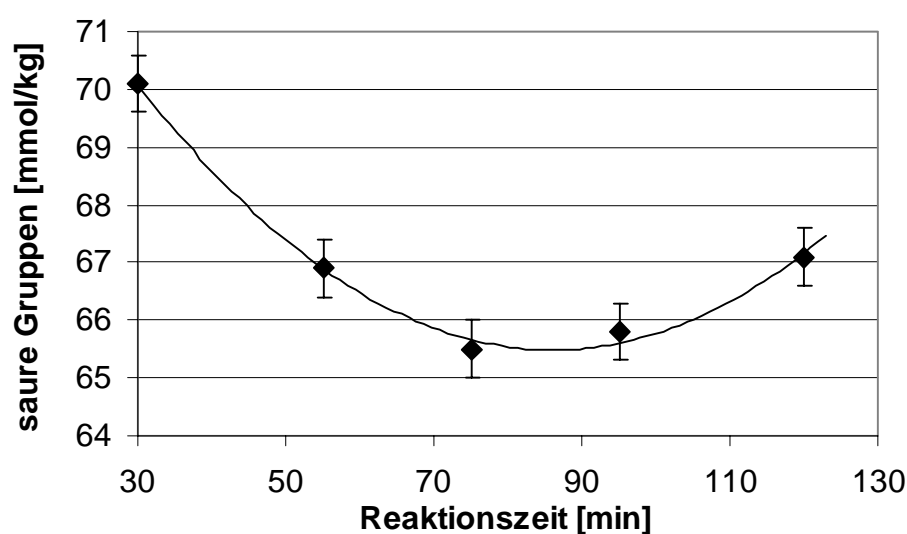


Abbildung 81: Einfluss der Reaktionszeit in der EOP-Stufe auf den Gehalt der sauren Gruppen

4.4.1.3 Alkalilöslichkeiten

Innerhalb der EOP-Stufe konnte kein Einfluss der Verfahrensparameter auf den Gehalt der Polyosen (R_{18} -Wert) festgestellt werden. Dies ist so nicht erwartet worden, da sich innerhalb der reinen O-Stufe, die bei ähnlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde, ein deutlicher Einfluss dieser Parameter zeigte. Der R_{18} -Wert stieg zwar schon bei milden Versuchsbedingungen von 88 (ungebleicht) auf ca. 88,6 an, eine Verschärfung der Bedingungen führte allerdings nur zu Effekten, die innerhalb der Fehlergrenzen lagen. Die leichte Erhöhung des R_{18} -Wertes kann auf das Herauslösen von stark abgebauten Polysacchariden zurückgeführt werden. Da die Natronlaugenkonzentration höchstens 2% betrug, ist es möglich, dass die Basizität nicht für eine weitgehende Extraktion der Polysaccharide ausreicht. Gleichzeitig verbleiben

auch abgebaute Polysaccharide in der Faser und werden erst beim R_{18} -Test gelöst. Auf diese Weise könnte es zu einer Kompensation beider Effekte (Abbau und Extraktion) kommen.

4.4.1.4 Grenzviskositätszahlen

Der Einfluss der Bleichtemperatur auf die Grenzviskositätszahl (GVZ) ist in der EOP-Stufe vergleichbar dem Einfluss auf die Kappazahl. Bei Temperaturen bis ca. 85°C ist kein Absinken der GVZ festzustellen, da die Temperatur für eine Aktivierung der Reaktionen zu gering ist. Bei hohen Temperaturen kommt es dann in Folge von Radikalreaktionen zu einem Abbau der Cellulose (Abbildung 82).

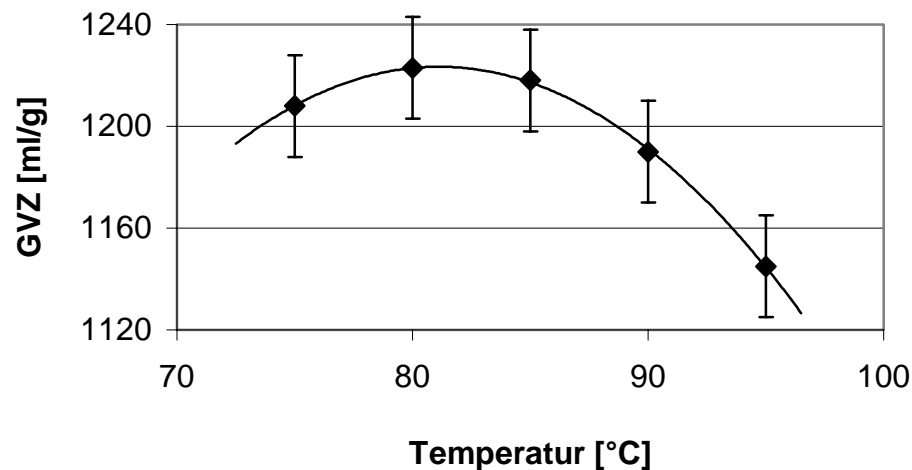


Abbildung 82: Einfluss der Temperatur in der EOP-Stufe auf die Grenzviskositätszahl

Abbildung 83 zeigt die Wechselwirkung zwischen Temperatur und Laugenkonzentration in Bezug auf die Grenzviskositätszahl. Bei einer Temperatur von 75°C bleibt die Grenzviskositätszahl auch bei einer Erhöhung der Laugenkonzentration konstant. Dies bedeutet jedoch auch, dass es bei den vorliegenden Laugenkonzentrationen nicht zu einer feststellbaren Peeling-Reaktion kommt. Die bei hohen Temperaturen abgebauten Polysaccharide werden mit steigender OH-Ionenkonzentration besser aus der Faser gelöst, was zu einem Anstieg der Grenzviskositätszahl führt.

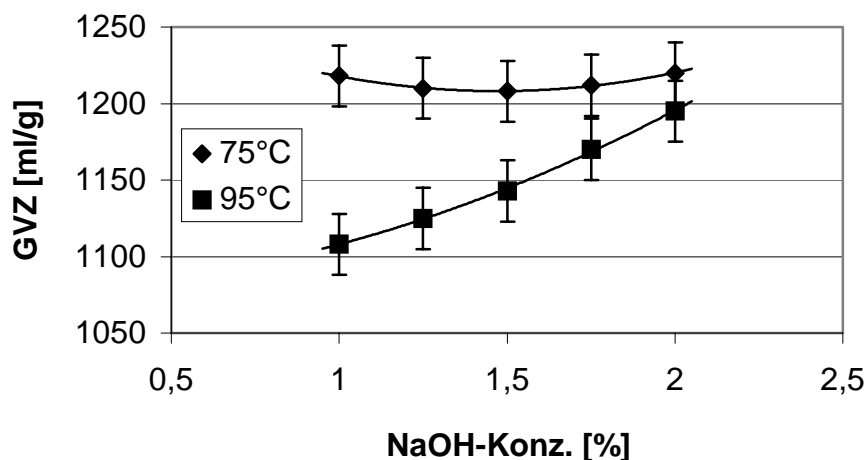


Abbildung 83: Einfluss der Natronlaugekonzentration in der EOP-Stufe auf die Grenzviskositätszahl

Der Abbau der cellulosischen Bestandteile bei langen Reaktionszeiten (Abbildung 84) könnte auf einen Zerfall des Wasserstoffperoxids zurückzuführen sein, da in den durchgeführten Versuchen kein Stabilisator zugesetzt wurde. Durch den Zerfall des H_2O_2 würde es zu einer vermehrten Bildung von Hydroxylradikalen kommen, was dann zu einem vermehrten Abbau führt. Dass die Grenzviskositätszahl nicht wie in der Sauerstoffstufe bei langen Reaktionszeiten wieder ansteigt, ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Basizität der Bleichlauge für eine Extraktion der abgebauten Bestandteile nicht ausreicht.

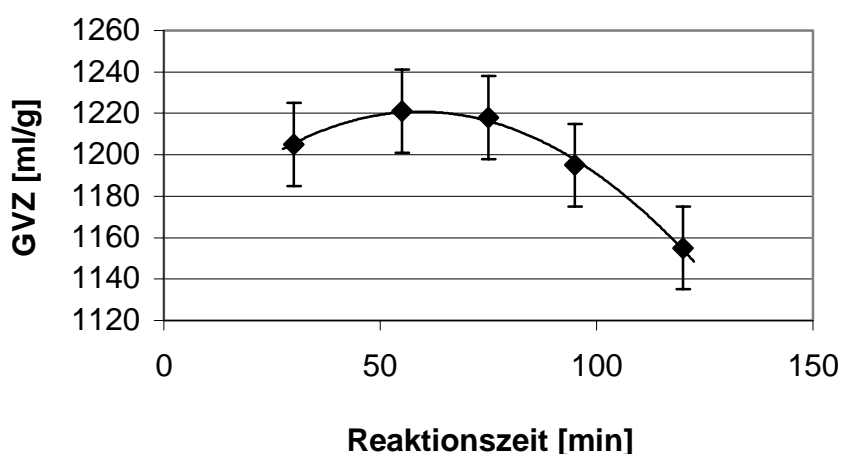


Abbildung 84: Einfluss der Bleichdauer auf die Grenzviskositätszahl in der EOP-Stufe

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Abbau in der EOP-Stufe, analog der O-Stufe, sehr gering ist. Dies zeigt sich auch am R_{18} -Wert, der innerhalb der EOP-Stufe

nur in einem geringen Maße variiert. Wäre der Abbau der Polysaccharide stärker, würde sich dies auch im R_{18} -Wert niederschlagen. Eine Radikalfängerwirkung des Peroxids wurde nicht beobachtet.

4.4.2 Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.4.2.1 Initiales Quellvermögen

4.4.2.1.1 Wasserrückhaltevermögen

Der Einfluss der Bleichparameter auf das initiale Wasserrückhaltevermögen ist sehr gering. Ein Einfluss von Natronlauge und Wasserstoffperoxid konnte nicht festgestellt werden. Sowohl für die Reaktionstemperatur als auch für die Reaktionsdauer ergaben sich geringe Abhängigkeiten, die allerdings in der Nähe der Fehlergrenzen lagen. Der Verlauf ist dabei tendenziell parallel der Entwicklung der Kappazahl. Dies zeigt sich auch bei einem direkten Vergleich von Kappazahl und WRV (Abbildung 85).

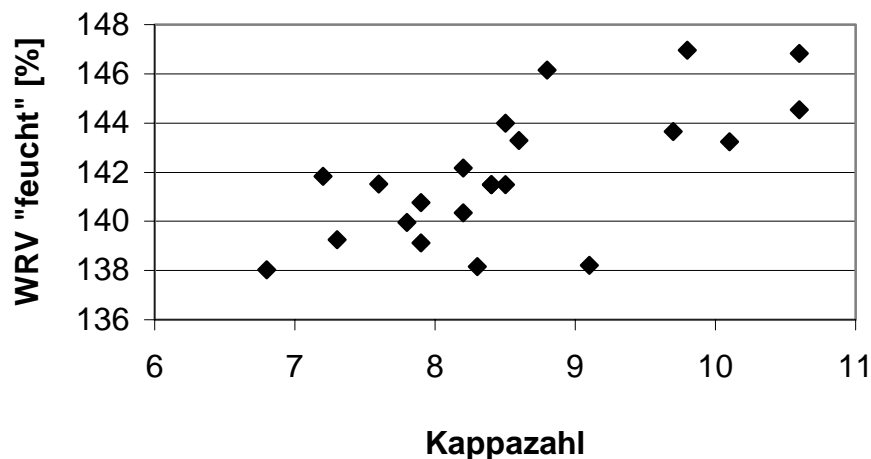


Abbildung 85: Zusammenhang zwischen der Kappazahl und dem WRV-Wert initialfeuchter Proben in der EOP-Stufe

Das zu Beginn der Bleiche noch in der Faser enthaltene Restlignin stützt durch seine Struktur und Ladung im wässrigen Milieu die Hohlraumstruktur der Fasern. Wird das Lignin weiter entfernt, können die großen Hohlräume in der Faser nicht mehr stabilisiert werden und die Faser kollabiert teilweise. Nach Stone und Scallan⁵¹ erreichen Sulfitzellstoffe ihre maximale Quellung bei einem mittleren Delignifizierungsgrad, der

ca. 60% Ausbeute im Aufschluss entspricht.

4.4.2.1.2 Gebundenes Wasser

Die Menge an gebundenem Wasser steigt infolge der besseren Quellung mit steigender Temperatur an (Abbildung 86). Wird die Temperatur allerdings zu weit erhöht, kann das zu einer Deacetylierung des Glucomannans führen. Das nur sehr gering verzweigte Glucomannanskelett wird dann stärker an die Cellulose gebunden¹⁶², wodurch sich die Quellung verringert. Da in diesem Temperaturbereich weder der R_{18} -Wert noch der Gehalt an sauren Gruppen zurückgeht, kann man davon ausgehen, dass das Absinken der Quellung nicht auf ein Lösen von Polyosen zurückzuführen ist, sondern eher auf jenem Mechanismus beruht.

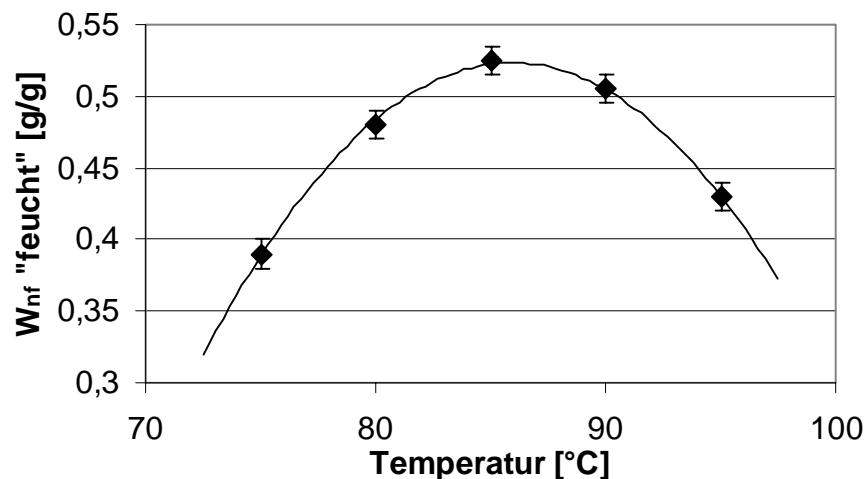


Abbildung 86: Einfluss der Temperatur in der EOP-Stufe auf das gebundene Wasser

Eine Abhängigkeit des Anteils an gebundenem Wasser von den anderen Bleichparameter konnte nicht festgestellt werden.

4.4.2.2 Quellung nach einmaliger Trocknung

4.4.2.2.1 Wasserrückhaltevermögen

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte kein Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Quellung der Fasern nach einmaliger Trocknung (WRV „trocken“) festgestellt werden. Ein Grund hierfür könnte sein, dass das Lignin vornehmlich aus den Außenbereichen der Faserwand entfernt wird und somit die Spacerwirkung des Lignins innerhalb der S_2 -Wand größtenteils erhalten bleibt. Bestätigt wird dies durch die relativ hohen Werte des WRV „trocken“. Diese Werte lagen mit 86-

97% nicht sehr weit unter dem des ungebleichten Zellstoffes mit 103%.

4.4.2.2.2 Gebundenes Wasser

Abbildung 87 zeigt die Abhängigkeit des W_{nf} getrockneter und wiederbefeuchteter Proben (W_{nf} „trocken“) von der Reaktionszeit und –temperatur. Es existiert ein ausgeprägtes Optimum für die Wiederquellbarkeit der amorphen Bereiche. Bezüglich der Temperatur ist der Verlauf analog dem der initialfeuchten Proben, die Abhängigkeit ist allerdings wesentlich geringer. Der Grund hierfür könnte sein, dass sich Moleküle und Seitenketten im initialfeuchten Zustand umorientieren und so zur Wiederquellung beitragen. Auch beim Einfluss der Reaktionszeit könnte eine Umorientierung oder ein Lösen von Komponenten eine Rolle spielen.

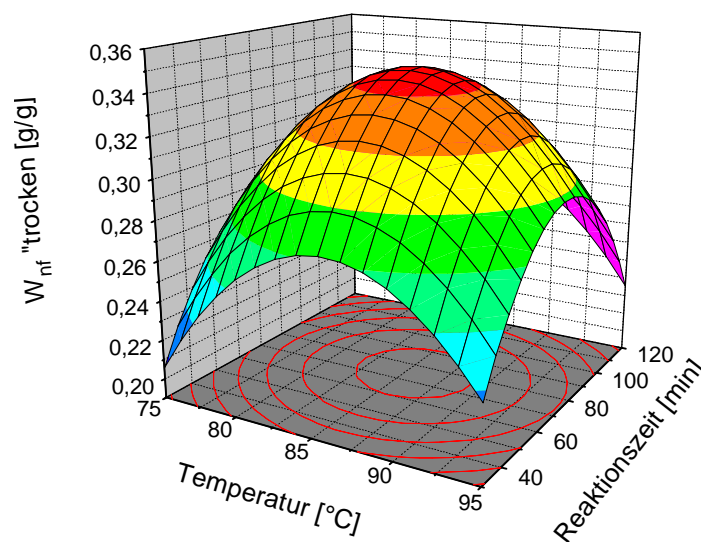


Abbildung 87: Einfluss von Temperatur und Reaktionszeit auf das gebundene Wasser nach einmaliger Trocknung in der EOP-Stufe

4.4.2.3 Einfluss auf die Verhornungsneigung

4.4.2.3.1 Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen

In Abbildung 88 ist die Abhängigkeit der Verhornungsneigung von der Natronlaugenkonzentration dargestellt. Der anfängliche Rückgang liegt fast im Fehlerbereich, ab 1,5% ist jedoch ein deutlicher Anstieg zu beobachten. Begründet werden könnte dies mit dem Entfernen des Lignins, das somit nicht mehr als Spacer in

der Faserwand wirken kann. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass sich die Kappazahl entgegengesetzt zur WRV-Abnahme entwickelt, ein direkter Zusammenhang zwischen beiden Größen war innerhalb der EOP-Stufe nicht festzustellen, er zeigt sich allerdings deutlich bei der Betrachtung der gesamten Sequenz (vgl. Kapitel 4.7 Vergleich der Bleichsequenzen).

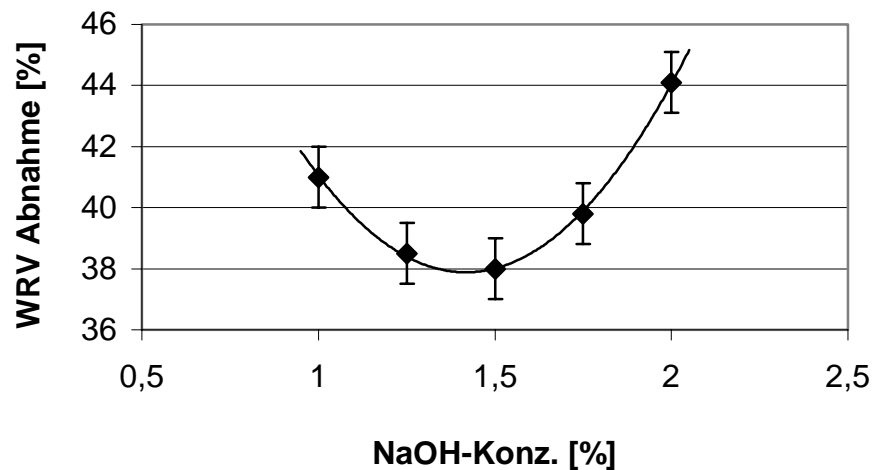


Abbildung 88: Einfluss der Natronlaugekonzentration auf die WRV-Abnahme in der EOP-Stufe

Wie in der Sauerstoff-Stufe wurde in der EOP-Stufe ein linearer Zusammenhang zwischen dem WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben und der WRV-Abnahme festgestellt. Je geringer die Wiederquellbarkeit nach einmaliger Trocknung ist, desto stärker ist die WRV-Abnahme. Ein Zusammenhang zwischen der Verhornungsneigung und dem WRV-Wert initialfeuchter Proben war hingegen nicht festzustellen.

4.4.2.3.2 Bestimmung über das gebundene Wasser

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte kein Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Abnahme des gebundenen Wassers nach einmaliger Trocknung festgestellt werden. Analog der Sauerstoff-Stufe wurde aber ein linearer Zusammenhang zwischen der W_{nf} -Abnahme und dem W_{nf} -Wert initialfeuchter Proben festgestellt (Abbildung 89). Je stärker die Quellung der amorphen Bereiche im initialfeuchten Zustand war, desto größer ist der Rückgang. Durch die stärkere Quellung im initialfeuchten Zustand können sich die einzelnen Celluloseketten in einer Weise umorientieren, dass sie beim Trocknen besser H-Brücken ausbilden können.

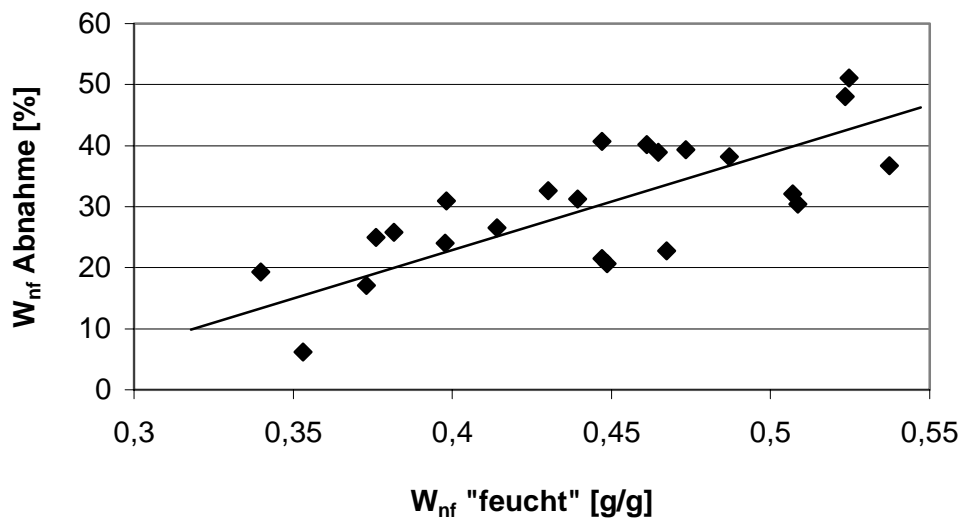


Abbildung 89: Zusammenhang zwischen dem W_{nf} -Wertes initialfeuchter Proben und der W_{nf} -Abnahme in der EOP-Stufe

4.4.2.4 Papiertechnische Untersuchungen

4.4.2.4.1 Reißlänge

In Abbildung 90 ist der Einfluss der in der Bleichstufe eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid auf die Reißlänge der erhaltenen Zellstoffe dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Reißfestigkeit bei einer mittleren Peroxidkonzentration ein Maximum erreicht. Dies könnte damit erklärt werden, dass mit zunehmender Delignifizierung die Fasern flexibel werden, was sich positiv auf die Festigkeit der daraus gebildeten Blätter auswirkt. Gleichzeitig werden die Fasern oxidativ geschädigt und Polyosen gehen verloren, was zu einer Verminderung der Festigkeit führt. Bei geringen Peroxidkonzentrationen überwiegt offensichtlich der festigkeitserhöhende, bei höheren Peroxidkonzentrationen der festigkeitsmindernde Effekt..

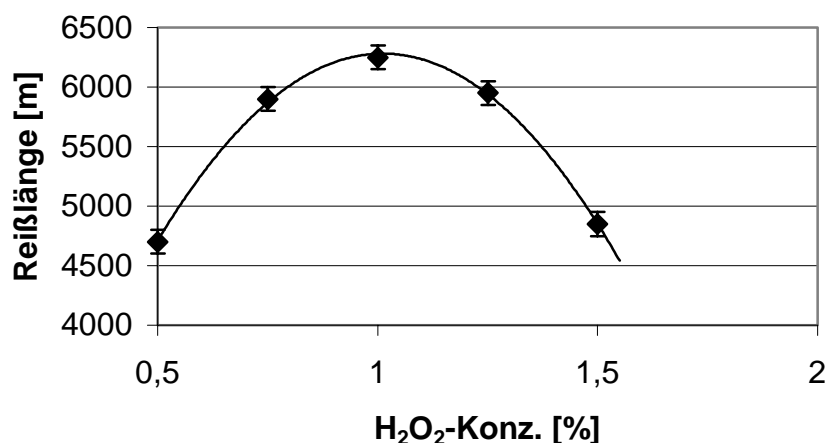


Abbildung 90: Einfluss der Peroxidkonzentration in der EOP-Stufe auf die Reißlänge
(Werte auf 30 SR interpoliert)

Die Reißlänge entwickelt sich in Bezug auf die übrigen Verfahrensparameter (Abbildung 91 und Abbildung 92) in gleicher Weise wie die sauren Gruppen. In der Sauerstoff-Stufe hatte sich gezeigt, dass der Polyosengehalt (R_{18} -Wert) einen großen Einfluss auf die Reißlänge hat. In der EOP-Stufe wurde zwar keine größere Veränderung des R_{18} -Wertes festgestellt, der Verlauf der sauren Gruppen deutet jedoch darauf hin, dass eine Veränderung der Polyosen stattfindet. Eine Möglichkeit wäre, dass bei milden Reaktionsbedingungen Polyosen von der Oberfläche gelöst werden. Obwohl dies keine große Veränderung im R_{18} -Wert bedeuten müsste, würde es doch die Reißlänge negativ beeinflussen. Krause¹⁶² stellte in einer Untersuchung fest, dass sich schon bei geringen Laugenkonzentrationen gerade diejenigen Polyosen lösen, die verzweigt und geladen sind und somit zur plastifizierenden Wirkung am meisten beitragen. Werden die Reaktionsbedingungen verschärft, so tritt in Bezug auf die Reaktionstemperatur und -zeit ein Abbau der Polysaccharide ein und die Grenzviskositätszahl (GVZ) sinkt ab. Da das Lignin an der Bildung von Radikalen maßgeblich beteiligt ist, ist es wahrscheinlich, dass die meisten Abbauprodukte in der Nähe der Faseroberfläche entstehen, da hier das Lignin konzentriert ist. Die Abnahme der GVZ bedeutet jedoch auch, dass die abgebauten Bestandteile in der Faser bleiben und durch ihre Ladung die Oberflächenfibrillen stärker quellen und dadurch wieder flexibler werden.

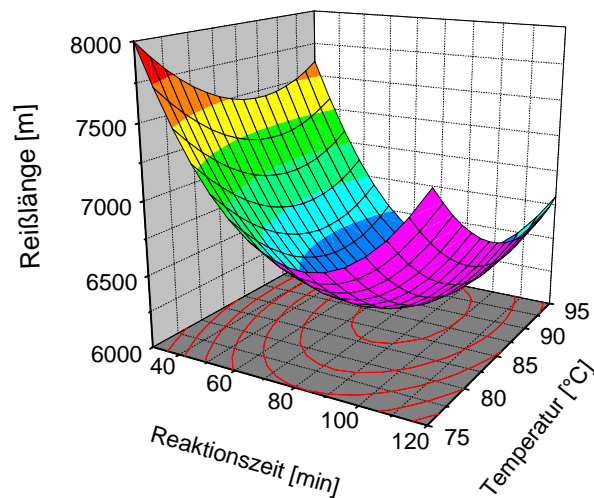


Abbildung 91: Einfluss der Reaktionszeit und –temperatur in der EOP-Stufe auf die Reißlänge (Werte auf 30 SR interpoliert)

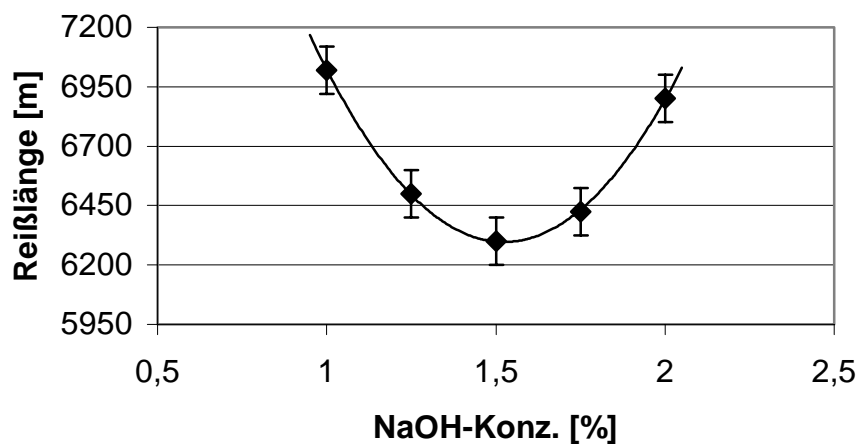


Abbildung 92: Einfluss der Natronlaugenkonzentration auf die Reißlänge in der EOP-Stufe (Werte auf 30 SR interpoliert)

4.4.2.4.2 Weiterreißarbeit

Die Weiterreißarbeit zeigt die gleichen Abhängigkeiten von den Bleichparametern wie die Reißlänge. Dies war auch zu erwarten, da sich die Faserlänge durch die Bleiche nicht verändert und der Einfluss der chemischen Zusammensetzung (Polyosen- und Ligningehalt) sowie der physikalisch-chemischen Einflussfaktoren (DP, Quellung) für

beide Größen gleich ist. Abbildung 93 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit der Weiterreißarbeit von Reaktionstemperatur und –zeit.

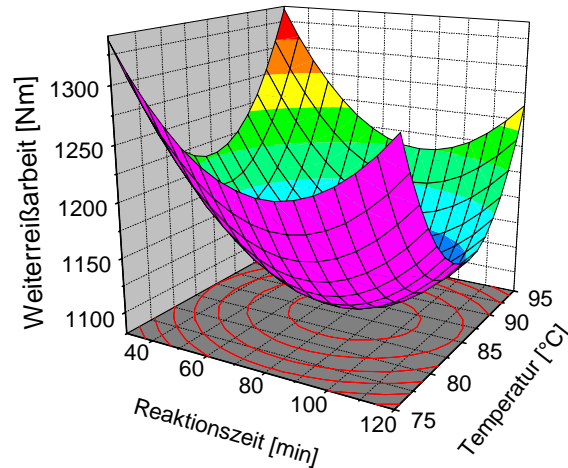


Abbildung 93: Einfluss der Reaktionszeit und –temperatur in der EOP-Stufe auf die Weiterreißarbeit (Werte auf 30 SR interpoliert)

Die größten Änderungen in der Weiterreißarbeit ergeben sich wie bei der Reißlänge durch den Peroxideinsatz. Hier liegen die Werte zwischen 800 und 1100 Nm.

4.4.2.4.3 Streukoeffizient

Bezüglich des Streukoeffizienten wurde in der EOP-Stufe eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur und der Reaktionszeit festgestellt (Abbildung 94). Analog der Sauerstoff-Stufe ist der Verlauf dem der Reißlänge entgegengesetzt, was auf ein Absinken der Faser-Faser-Bindungsfläche mit steigendem Streukoeffizienten hinweist. Im Unterschied zur Reißlänge ist hier jedoch der Einfluss der Temperatur größer.

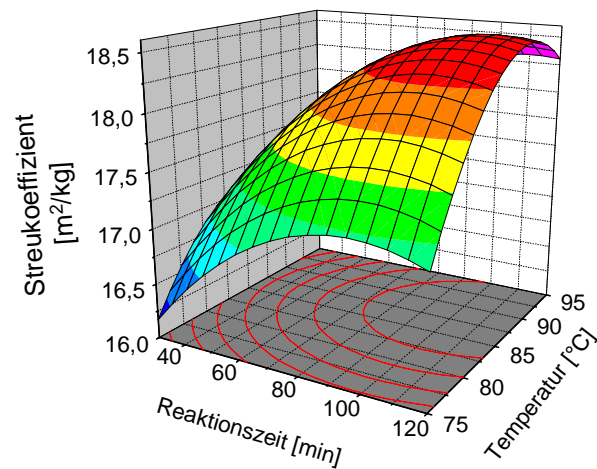


Abbildung 94: Einfluss der Reaktionszeit und –temperatur in der EOP-Stufe auf den Streukoeffizienten (Werte auf 30 SR interpoliert)

4.4.2.4.4 Absorptionskoeffizient

Der Absorptionskoeffizient sinkt, wie in Abbildung 95 dargestellt, mit sinkender Kappazahl, wobei die Streuung der Messwerte relativ groß ist. Ein Grund für diese Streuung können die unterschiedlichen Reaktionen des Sauerstoffs und des Peroxids sein. In der Sauerstoff-Stufe steigt der Absorptionskoeffizient sogar mit fallender Kappazahl infolge der Bildung farbiger Gruppen an. Diese farbigen Gruppen werden durch das Wasserstoffperoxid entfernt. Je nach Einsatzverhältnis beider Reagenzien überwiegt einer der beiden Effekte.

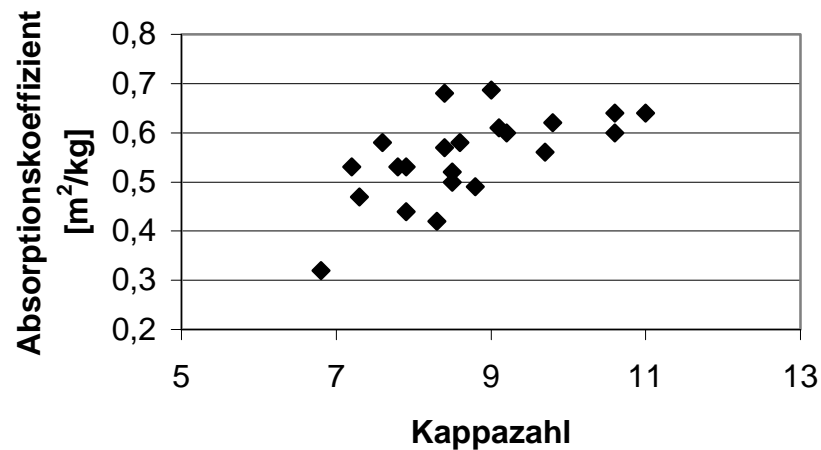


Abbildung 95: Zusammenhang zwischen Kappazahl und Absorptionskoeffizient der Zellstoffe nach Bleiche durch die EOP-Stufe

Dies zeigt sich auch in der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Peroxideinsatz (Abbildung 96). Erst ab einer Konzentration von 0,9-1% bezogen auf Zellstoff sinkt der Absorptionskoeffizient. Bei langen Reaktionszeiten steigt der Absorptionskoeffizient wieder an. Der Verlauf ist dabei parallel der Entwicklung der sauren Gruppen. Der Grund für den Anstieg könnte sein, dass sich das Wasserstoffperoxid bei langen Reaktionszeiten zersetzt und die dadurch entstehenden Radikale vermehrt farbige Gruppen erzeugen.

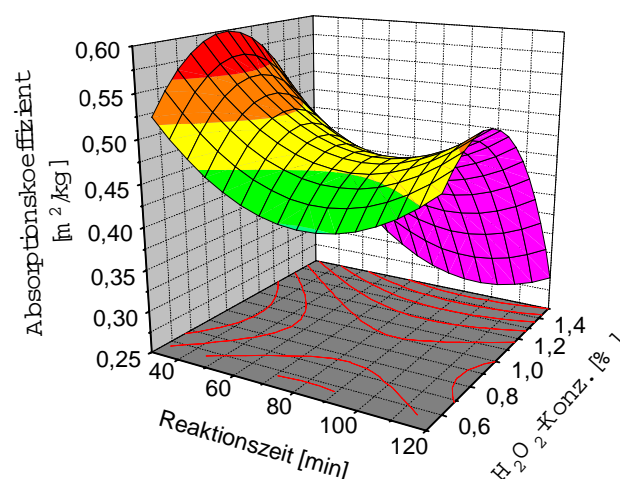


Abbildung 96: Einfluss der Reaktionszeit und –temperatur in der EOP-Stufe auf den Absorptionskoeffizienten

4.4.2.4.5 Weißgrad

Der Weißgrad ist in der EOP-Stufe vom Absorptionskoeffizienten und vom Streukoeffizienten abhängig (Abbildung 97). Die starke Streuung läßt nicht erkennen, ob ein ausgeprägter Zusammenhang besteht. Auch konnten keine Einflüsse der Bleichparameter auf den Weißgrad gefunden werden, der sich parallel zum Streukoeffizienten entwickelt.

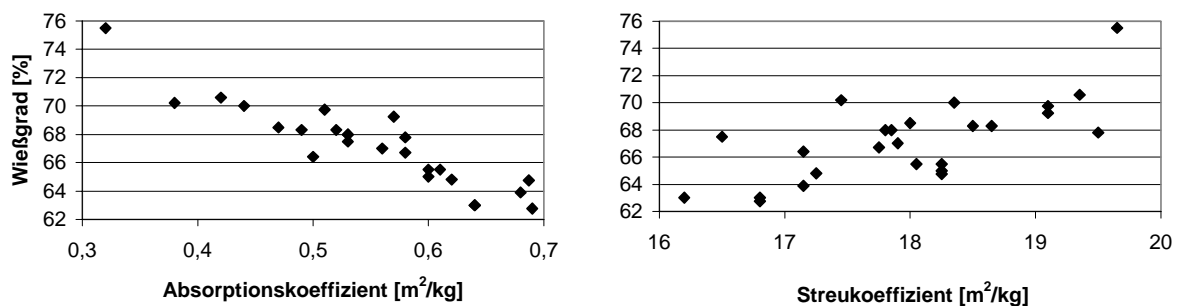


Abbildung 97: Zusammenhang zwischen Absorptions- bzw. Streukoeffizient und Weißgrad nach der EOP-Stufe (Werte auf 30 SR interpoliert)

Im Gegensatz dazu entwickelt sich der Weißgrad bezüglich der Peroxidmenge und der Reaktionszeit analog dem Absorptionskoeffizienten (vgl. O-Stufe).

4.4.2.4.6 Opazität

Die Opazität ist als Maß für das Durchscheinen eines Papiers stark von der Flächenmasse abhängig. Aus diesem Grund wurden alle Messungen auf ein Flächengewicht von 80g/m^2 normiert. Neben dem Flächengewicht haben auch noch der Streu- und der Absorptionskoeffizient einen Einfluss, je größer die beiden Werte werden, desto höher ist die Opazität. In Abbildung 98 ist der Einfluss der Wasserstoffperoxidkonzentration auf die Opazität dargestellt. Ein Vergleich mit dem Absorptionskoeffizienten (Abbildung 96) zeigt, dass die Opazität sich genau entgegengesetzt entwickeln sollte, da eine Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wasserstoffperoxidkonzentration nicht festgestellt werden konnte.

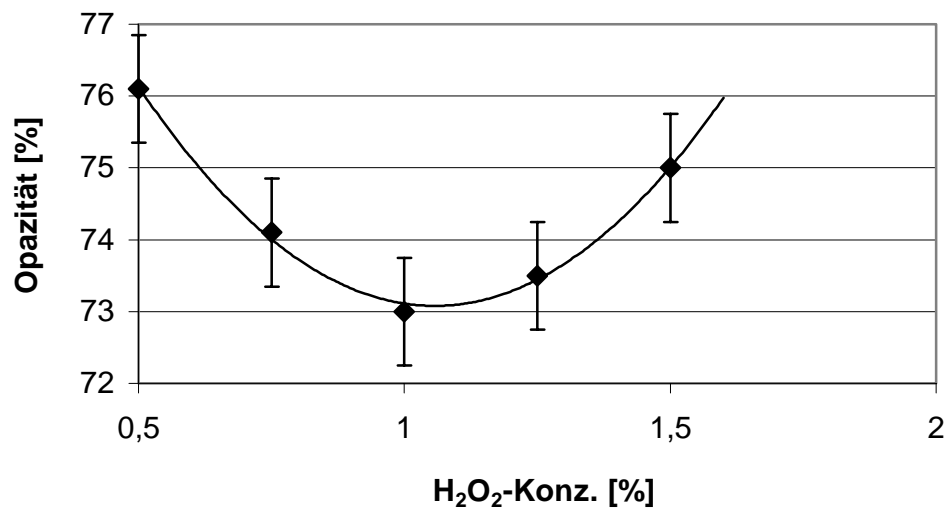


Abbildung 98: Einfluss der Wasserstoffperoxidkonzentration in der EOP-Stufe auf die Opazität (Werte auf SR 30 interpoliert)

4.4.3 Gesamtbetrachtung der EOP-Stufe

Das Ziel der EOP-Stufe, wie auch der Sauerstoff-Stufe, ist eine weitere Delignifizierung der Zellstofffaser nach dem Aufschluss. Da das Lignin in ungebleichten Sulfitzellstoffen sehr hydrophil ist und sich zum Großteil in der Primär- und S1-Wand der Faser befindet, wird eine deutliche Kappareduktion schon bei milden Reaktionsbedingungen erreicht. Soll die Kappazahl unter 9 gesenkt werden, so ist eine Erhöhung der Natronlaugenkonzentration eine schonende Möglichkeit. Es müssen allerdings Konzentrationen von 2% eingesetzt werden, um eine weitere Delignifizierung von ca. 1,5 Kappapunkten zu erreichen. Bei dieser Laugenkonzentration wird weder die Cellulose stärker abgebaut noch kommt es zu einem Lösen der Polyosen. Ebenso werden die Blatteigenschaften nicht negativ beeinflusst, die Reißlänge erreicht nach einem Minimum bei 1,5% NaOH wieder den Ausgangswert.

Die Verlängerung der Reaktionszeiten ist ebenfalls eine Möglichkeit, die Faser relativ schonend zu delignifizieren. Diese Strategie ist allerdings nachteilig in der technischen Umsetzung, weil sie wesentlich größere Anlagenkapazitäten erfordert. Durch eine Verlängerung der Bleichdauer von 30 auf 120 min kann die Kappazahl um 1,5-2 Punkte gesenkt werden. Diese Verlängerung wirkt sich allerdings auf die Faser- und Blatteigenschaften unterschiedlich aus. So liegt das Maximum der Grenzviskositätszahl bei Reaktionszeiten um 80min. Im gleichen Bereich (ca. 80min) erreichen aber Reißlänge, Weiterreißarbeit und Absorptionskoeffizient ihre kleinsten Werte. Da sich

der Abbau der Polysaccharide nicht negativ auf die wichtigsten technologischen Eigenschaften auswirkt, kann die Reaktionsdauer auf 120min erhöht werden. Durch die insgesamt niedrige Laugenkonzentration verbleiben die abgebauten Bestandteile in der Faser, so dass es auch nicht zu Ausbeuteverlusten kommt. Eine lange Bleichdauer wirkt sich auch positiv auf den Weißgrad aus.

Wie bei der Sauerstoffstufe ist die Erhöhung der Temperatur zwar eine Möglichkeit, die Delignifizierung zu verbessern, es sind jedoch Temperaturen von über 90°C notwendig, um einen signifikanten Effekt zu erreichen. Bei diesen Temperaturen kommt es zu einem spürbaren Abbau der Polysaccharide. Wie bereits oben beschrieben wirkt sich dieser Abbau jedoch nicht negativ auf die wichtigsten Blatteigenschaften aus. Die Reißlänge wird nur wenig von der Temperatur beeinflusst, der Streukoeffizient steigt sogar mit der Temperatur an.

Der Einfluss der Wasserstoffperoxidkonzentration auf die Delignifizierung konnte nicht abschließend geklärt werden. Sowohl bei der Kappazahl als auch bei der Reißlänge findet man bei einer Konzentration von 1% einen Extremwert, eine Erhöhung der Peroxidmenge über 1% bewirkt eine Verschlechterung der Werte. Auswirkungen auf andere Fasereigenschaften wurden nicht festgestellt. Bei Konzentrationen über 1% kann eine deutliche Verringerung des Absorptionskoeffizienten und darüber eine Erhöhung des Weißgrades erreicht werden.

Die Auswirkungen der Bleichparameter auf die Quellung und die Verhornungsneigung der Fasern in der EOP-Stufe sind als eher gering anzusehen. Für das Wasserrückhaltevermögen und die nach der WRV-Methode bestimmte Verhornungsneigung scheint die Kappazahl der entscheidende Faktor zu sein. Auch bei der Verhornungsneigung, gemessen nach der DSC-Methode, ergeben sich der Sauerstoff-Stufe analoge Ergebnisse. Den entscheidenden Einfluss hat hier die Quellung der initialfeuchten Fasern. Je höher die Quellung in den amorphen Bereichen war, desto höher ist der Rückgang. Eine direkte Beeinflussung der W_{nf} –Abnahme durch die Bleichparameter konnte aber nicht festgestellt werden.

4.5 Chlordioxid-Stufe

4.5.1 Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.5.1.1 Kappazahlen

In Abbildung 99 ist die Abhängigkeit der Kappazahl von der für die Bleiche eingesetzten Chlordioxidkonzentration und dem Anfangs-pH-Wert dargestellt. Die Kappazahl sinkt mit steigender ClO_2 -Konzentration von einem Ausgangswert von 7,5 (EOP-gebleicht) auf unter 3 ab, eine Erhöhung der ClO_2 -Konzentration über 8 kg/t Zellstoff führt aber wieder zu einem leichten Anstieg. Dieser Anstieg ist wahrscheinlich auf die Bildung von Chlorat zurückzuführen, wodurch die Bleichwirkung des ClO_2 verringert wird. Die Bildung des Chlorats ist dabei von der ClO_2 -Menge und dem herrschenden pH-Wert abhängig, je niedriger der pH-Wert und je mehr ClO_2 , desto mehr Chlorat wird gebildet. Da das ClO_2 im Laufe der Reaktion Salzsäure erzeugt, sinkt der pH-Wert auch in Abhängigkeit der Chlordioxidkonzentration ab. Bei den durchgeführten Reaktionen wurden End-pH-Werte von 1,6-2,6 erreicht. Bedingt durch die Kinetik der Reaktion sinkt der pH-Wert am Beginn stark ab, ebenso steigt der Chloratgehalt in den ersten Minuten am stärksten¹⁴³.

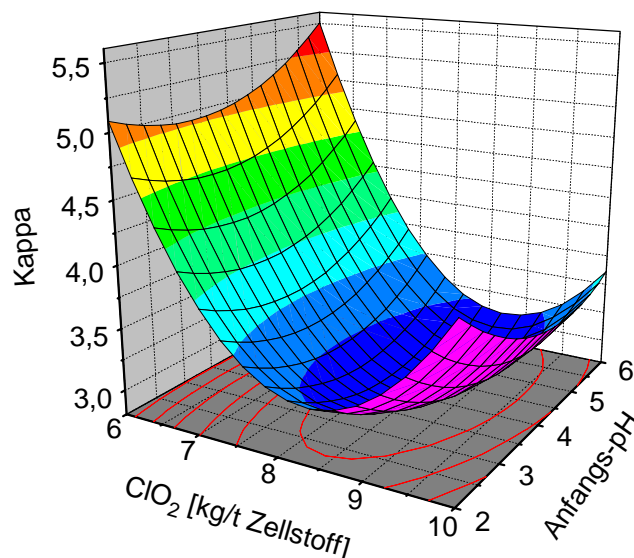


Abbildung 99: Abhängigkeit der Kappazahl von den Bleichparametern in der D-Stufe

Das pH-Optimum bei pH 4 wird in der Literatur an verschiedenen Stellen beschrieben, ohne dass dafür eine Erklärung gegeben wird. Möglich ist jedoch, dass mit sinkenden Anfangs-pH-Werten die Reaktivität des ClO_2 und der anderen reaktiven Agenzien steigt, ab einem gewissen pH-Wert allerdings so viel Chlorat gebildet wird, dass eine Hemmung eintritt.

4.5.1.2 Saure Gruppen

Der Gehalt an sauren Gruppen entwickelt sich, wie in einer O- oder Z-Stufe, gleichläufig zur Kappazahl (Abbildung 100), allerdings sinkt den Gehalt der sauren Gruppen wesentlich weniger stark als die Kappazahl (der EOP-gebleichte Ausgangszellstoff enthält 70 mmol/kg). Zurückzuführen ist dies möglicherweise auf die Abbaureaktionen durch das ClO_2 , durch die viele Carboxylgruppen gebildet werden. Dass der Gehalt an sauren Gruppen bei hohen ClO_2 -Konzentrationen mit fallendem Anfangs-pH-Wert ansteigt, könnte auf eine verstärkte Demethylierung des Lignins zurückzuführen sein, da diese Reaktion Hydroniumionen verbraucht. Im Vergleich mit ozongebleichten Zellstoffen enthalten chlordioxidgebleichte bei gleicher Kappazahl mehr saure Gruppen.

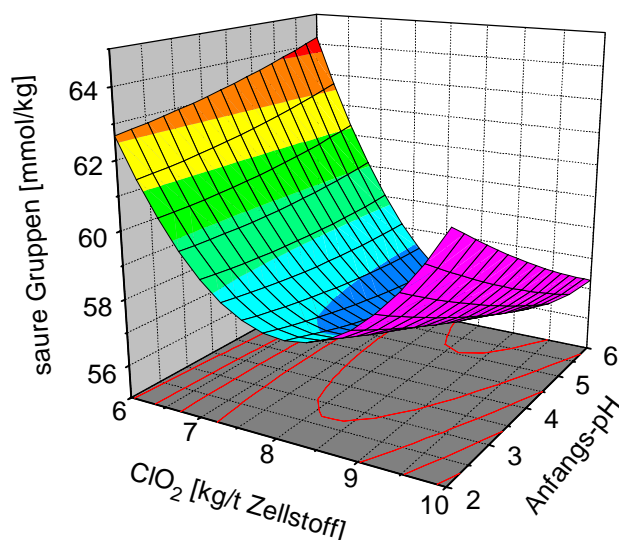


Abbildung 100: Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen von den Bleichparametern in der D-Stufe

4.5.1.3 Alkalilöslichkeiten

Innerhalb der D-Stufe konnte kein Einfluss der Verfahrensparameter auf den Polyosengehalt festgestellt werden. Dies liegt zum einen daran, dass durch den niedrigen pH-Wert Polyosen und abgebaute Cellulosen trotz der erhöhten Temperatur nicht extrahiert werden können. Gleichzeitig ist der Abbau während der Chlordioxidbleiche im Vergleich mit der Ozonstufe nicht sehr stark (vgl. GVZ), so dass auch keine Abnahme des R_{18} -Wertes durch das Vorhandensein stark abgebauter Faserbestandteile erwartet werden kann. Die gefundenen R_{18} -Werte schwanken mit 89-90% um den Ausgangswert von 89,3%.

4.5.1.4 Grenzviskositätszahlen

Abbildung 101 zeigt den Einfluss der eingesetzten Chlordioxidmenge und des Anfangs-pH-Wertes auf die Grenzviskositätszahl des gebleichten Zellstoffs. Man findet ein Maximum bei einer ClO_2 -Konzentration von ca. 8 kg/t Zellstoff und einem pH-Wert von 3, das nur wenig unter der GVZ des EOP-gebleichten Zellstoffes von 1150 liegt. Da die während der Bleiche gebildeten reaktiven Agenzien sehr vielfältig sind und auch abhängig vom pH-Wert reagieren, können die nicht sehr großen Unterschiede nicht eindeutig einem bestimmten Effekt zugeordnet werden. Dass die Entwicklung der GVZ der Entwicklung der Kappazahl fast genau entgegengesetzt ist, könnte darauf hindeuten, dass sich mit den Bleichparametern die Selektivität der Bleiche ändert. Auffällig ist der starke Abfall der GVZ bei hohen ClO_2 -Konzentrationen und hohem Anfangs-pH-Wert. Der Grund hierfür könnte in einer verstärkten Bildung von Hypochlorit, das auch die Cellulose angreift, liegen. Allerdings liegen keine Literaturdaten über die pH-abhängige Bildung von Hypochlorit vor. Wie aus der Entwicklung der GVZ bei geringen pH-Werten zu erkennen ist, kann ein Abbau durch eine saure Hydrolyse im betrachteten pH-Bereich weitgehend ausgeschlossen werden.

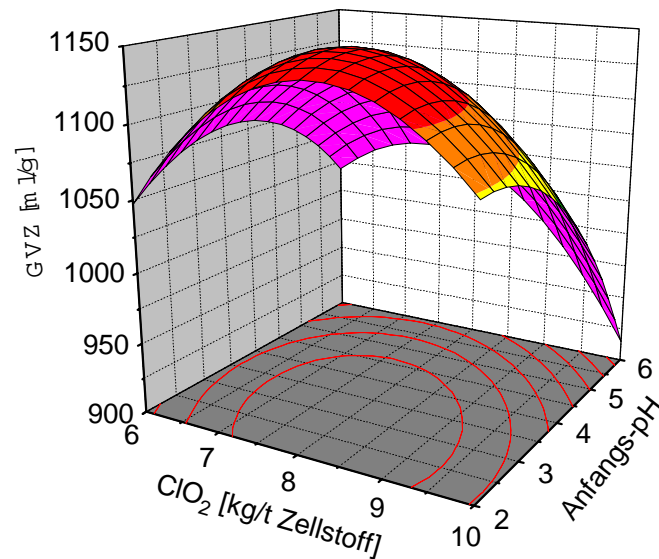


Abbildung 101: Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von den Bleichparametern in der D-Stufe

4.5.2 Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.5.2.1 Initiales Quellvermögen

4.5.2.1.1 Wasserrückhaltevermögen

Im Gegensatz zur vorgeschalteten EOP-Stufe nimmt der WRV-Wert initialfeuchter Proben während der ClO_2 -Bleiche nicht mit sinkender Kappazahl ab, sondern zu (Abbildung 102). Dies zeigt sich auch in der Abhängigkeit des WRV-Wertes von der Chlordioxidkonzentration (Abbildung 103), die der Kappazahlentwicklung genau entgegengesetzt ist. Ein Einfluss des pH-Wertes konnte nicht festgestellt werden.

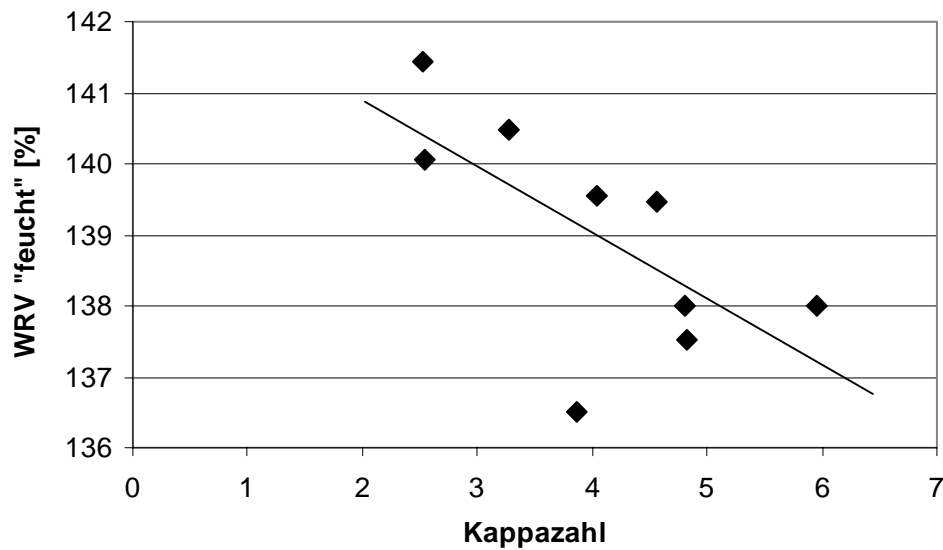


Abbildung 102: Zusammenhang zwischen dem WRV-Wert initialfeuchter Proben und der Kappazahl in der D-Stufe

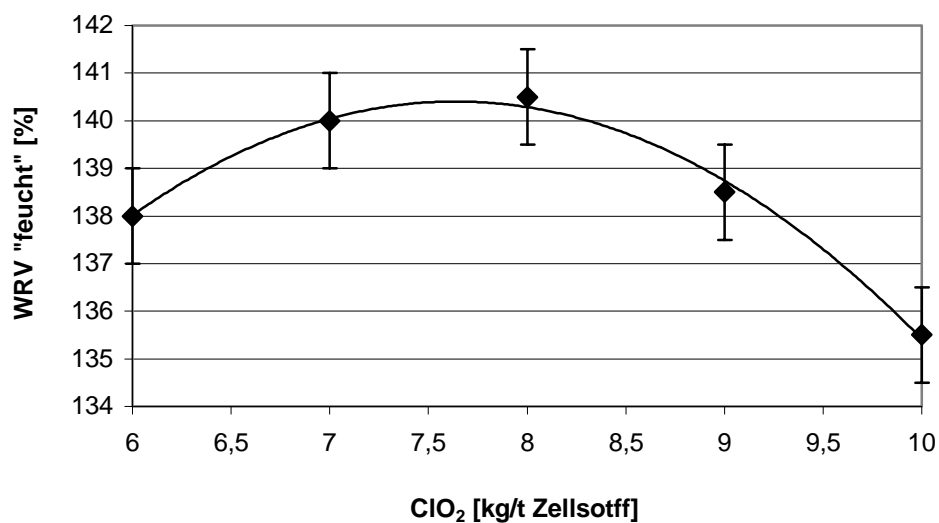


Abbildung 103: Abhängigkeit des WRV-Wertes initialfeuchter Proben von der ClO₂-Konzentration

Der Grund hierfür könnte sein, dass das Lignin durch die Bleiche schon so weit abgebaut wurde, dass es die Faserstruktur nicht mehr stützen kann, wie in EOP-gebleichten Zellstoffen. Ein weiteres Entfernen des Lignins hätte dann keine negativen Auswirkungen mehr auf die Quellung. Mit fortschreitender Bleiche wird das Restlignin außerdem immer hydrophiler, da durch die Chlordioxidbleiche aromatische Strukturen abgebaut und sehr viele Carboxylgruppen in das Lignin eingebracht werden. Es könnte deshalb sein, dass das hydrophile Restlignin gemäß der Donnantheorie zur Quellung der

Faser bzw. zur Aufweitung der Kapillarstruktur beiträgt. Der Zuwachs an Hydrophilie des in der Faser verbleibenden Lignins könnte den Rückgang der Quellung durch die Entfernung von Lignin überkompensieren. Ein direkter Zusammenhang mit dem Gehalt der sauren Gruppen konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es ist aber möglich, dass während der Reaktion erzeugte hydrophile, ungeladene Gruppen (z.B. Chinone) auch zur Quellung beitragen.

4.5.2.1.2 Gebundenes Wasser

Der Einfluss der Bleichparameter der Chlordioxidstufe auf das gebundene Wasser der erhaltenen Zellstoffe ist recht komplex (Abbildung 104). Der Anstieg des W_{nf} „feucht“ mit steigendem Chlordioxideinsatz bei hohen pH-Werten könnte auf den Celluloseabbau und die dadurch eingebrachten sauren Gruppen zurückzuführen sein. Ansonsten konnte kein Zusammenhang des gebundenen Wassers mit den Polyosen, den sauren Gruppen oder der Grenzviskositätszahl festgestellt werden. Besonders der hohe Wert für das gebundene Wasser bei niedrigem pH-Wert und niedrigem ClO_2 -Einsatz ist nicht erwartet worden. Eine Erklärung dafür steht noch aus.

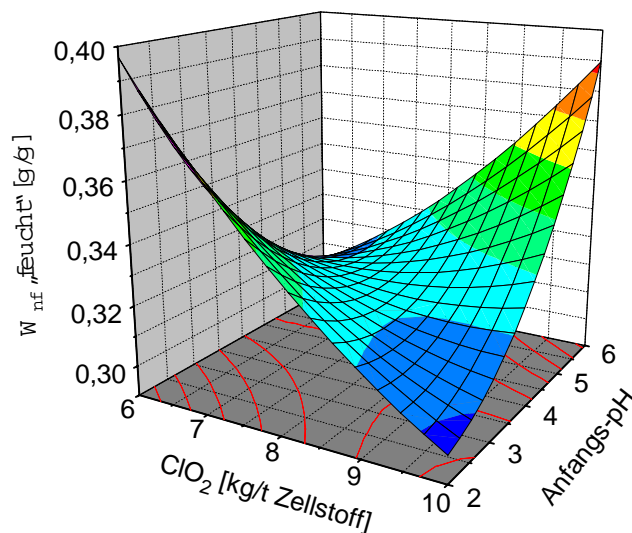


Abbildung 104: Abhängigkeit des W_{nf} „feucht“ von den Bleichparametern in der D-Stufe

4.5.2.2 Quellung nach einmaliger Trocknung

4.5.2.2.1 Wasserrückhaltevermögen

Der WRV-Wert einmal getrockneter und wiederbefeuchteter Proben nach einer Chlordioxid-Stufe hängt mit dem Restligningehalt und dem Gehalt an sauren Gruppen zusammen (Abbildung 105).

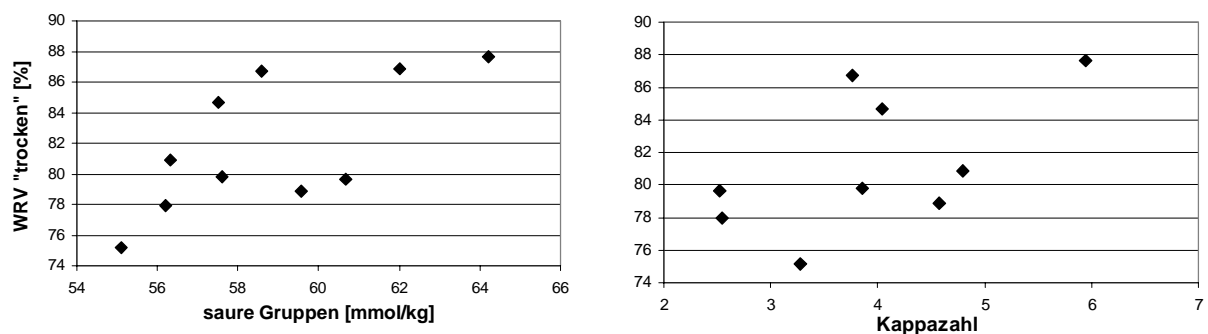


Abbildung 105: Abhängigkeit des WRV-Wertes getrockneter und wiederbefeuchteter Proben vom Gehalt an sauren Gruppen und der Kappazahl nach der D-Stufe

Das Lignin wirkt durch seine dreidimensionale Struktur und hydrophoben Anteile in der Faser als Spacer und verhindert so, dass sich während der Trocknung irreversible H-Brücken ausbilden. Tragen diese Spacermoleküle noch geladene Gruppen, führen sie zusätzlich zu einer stärkeren Wiederquellung (vgl. die Wirkung der Polyosen in Sulfatzellstoffen). Die Entwicklung des WRV-Wertes einmal getrockneter Proben ist durch die unterschiedlichen Einflussfaktoren und die vielfältigen Reaktionen sehr kompliziert (Abbildung 106). Betrachtet man den Einfluss des pH-Wertes, so zeigt sich die Wirkung der sauren Gruppen, da sich hier eine parallele Entwicklung ergibt. Bei einem Anfangs-pH-Wert von 6 sinken sowohl der Gehalt an sauren Gruppen als auch die Kappazahl mit steigender ClO_2 -Konzentration ab, was zu einem Abfall des WRV-Wertes führt. Bei niedrigen Anfangs-pH-Werten liegen zwei gegenläufige Effekte vor. Durch eine verstärkte Bildung von sauren Gruppen am Lignin steigt der WRV-Wert mit steigendem Chlordioxideinsatz trotz sinkender Kappazahl an. Ab einer ClO_2 -Konzentration von 8 kg/t Zellstoff kommt es durch eine schlechtere Bleichwirkung zu höheren Kappazahlen, was den Effekt noch zusätzlich verstärkt.

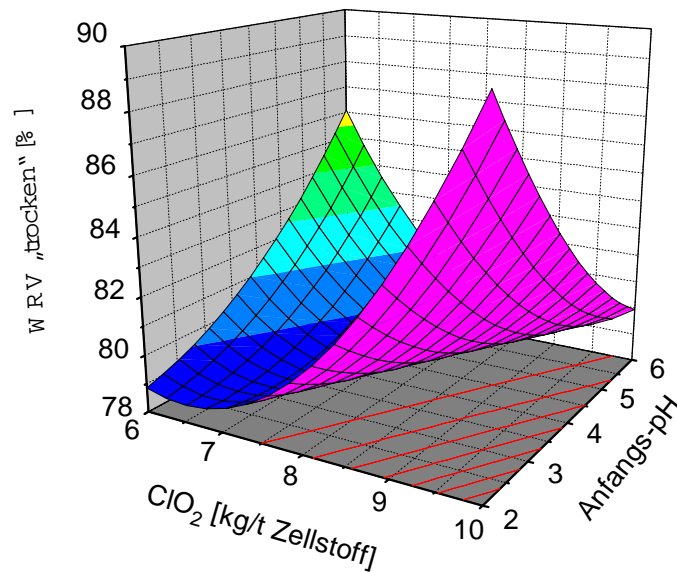


Abbildung 106: Abhängigkeit des WRV-Wertes getrockneter und wiederbefeuchteter Proben von den Bleichparametern in der D-Stufe

4.5.2.2.2 Gebundenes Wasser

In Abbildung 107 ist der Einfluss der Bleichparameter auf das gebundene Wasser der gebleichten Zellstoffe nach einmaliger Trocknung dargestellt. Die Entwicklung der Werte ist dabei der GVZ fast genau entgegengesetzt.

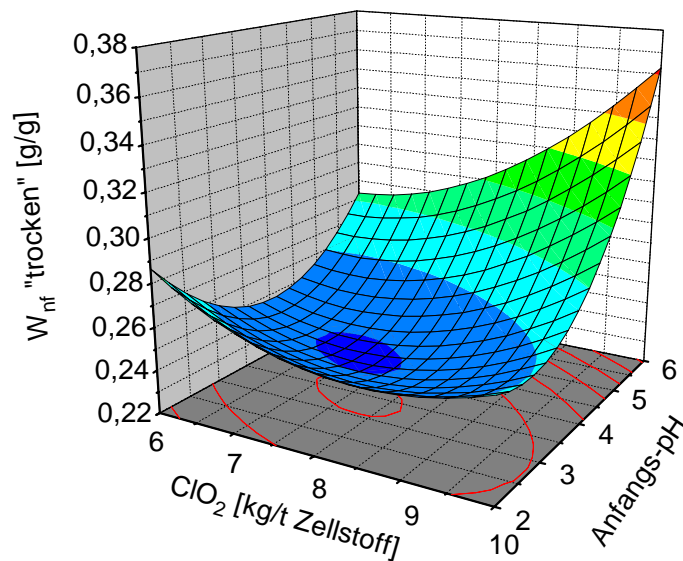


Abbildung 107: Abhängigkeit des gebundenen Wassers getrockneter und wiederbefeuchteter Zellstoff-Proben von den Bleichparametern der D-Stufe

Da der Polyosengehalt in der Chlordioxidstufe nicht verändert wird, zeigt sich hier der Einfluss der Cellulose auf die Quellung der amorphen Bereiche nach einmaliger Trocknung. Durch den Abbau der Cellulose könnten die durch den Kettenbruch neu entstandenen Kettenenden die Struktur der amorphen Bereiche stören, so dass sich bei einer Trocknung weniger Wasserstoffbrücken ausbilden. Dieser Effekt müsste dann jedoch auch in der Z-Stufe vorhanden sein.

Der direkte Zusammenhang zwischen dem W_{nf} -Wert einmal getrockneter und wiederbefeuchteter Proben und der GVZ ist in Abbildung 108 dargestellt.

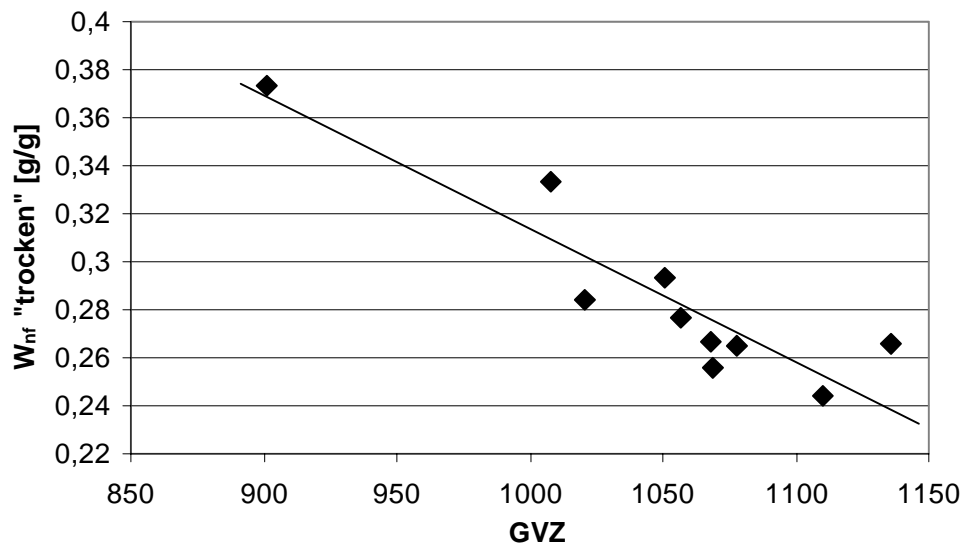


Abbildung 108: Zusammenhang zwischen der Menge des gebundenen Wassers getrockneter und wiederbefeuchteter Proben und der Grenzviskositätszahl in der D-Stufe

4.5.2.3 Einfluss auf die Verhornungsneigung

4.5.2.3.1 Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen

Die Verhornungsneigung ist in der D-Stufe sowohl vom WRV-Wert einmal getrockneter Proben als auch vom WRV-Wert initialfeuchter Proben abhängig (Abbildung 109). Dies zeigt sich auch im Einfluss der Bleichparameter, bei denen sich die gleichen Abhängigkeiten wie bei WRV „feucht“ und WRV „trocken“ ergeben. Ausschlaggebend hierfür ist die Wirkung des Lignins, da jeweils ein hoher Restligningehalt bzw. eine hohe Kappazahl eine niedrigere Verhornung ergibt. Da neben der Kappazahl auch noch der Gehalt an sauren Gruppen einen Einfluss auf die Verhornung hat, ist aber eine direkte Abhängigkeit der Verhornung von der Kappazahl in der Chlordioxidstufe nicht zu erkennen.

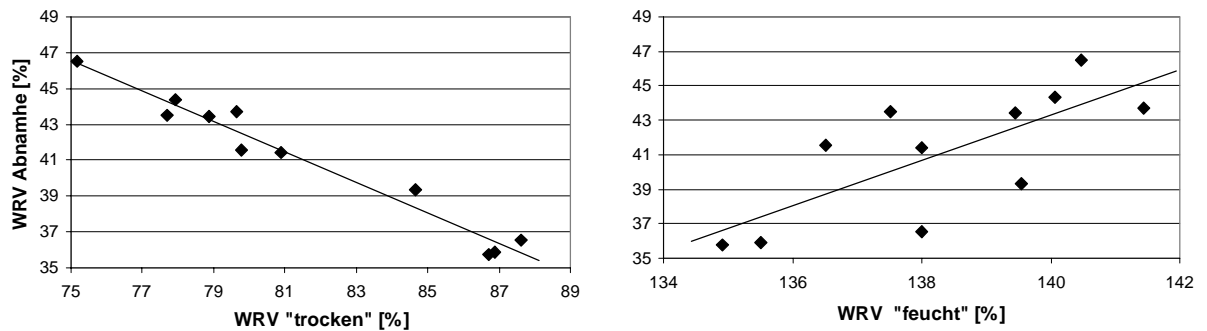


Abbildung 109: Abhängigkeit der WRV-Abnahme vom WRV-Wert initialfeuchter und getrockneter und wiederbefeuchteter Werte in der D-Stufe

4.5.2.3.2 Bestimmung über das gebundene Wasser

Abbildung 110 zeigt die Abhängigkeit der Verhornungsneigung nach der DSC-Methode vom Anfangs-pH-Wert in der D-Stufe. Wie schon in der vorgeschalteten EOP-Stufe ist die W_{nf} -Abnahme vom W_{nf} -Wert initialfeuchter Proben abhängig, allerdings streuen die Werte sehr stark. Daneben existiert wie beim WRV-Wert eine leichte Abhängigkeit vom W_{nf} -Wert einmal getrockneter und wiederbefeuchteter Proben (ohne Abbildung).

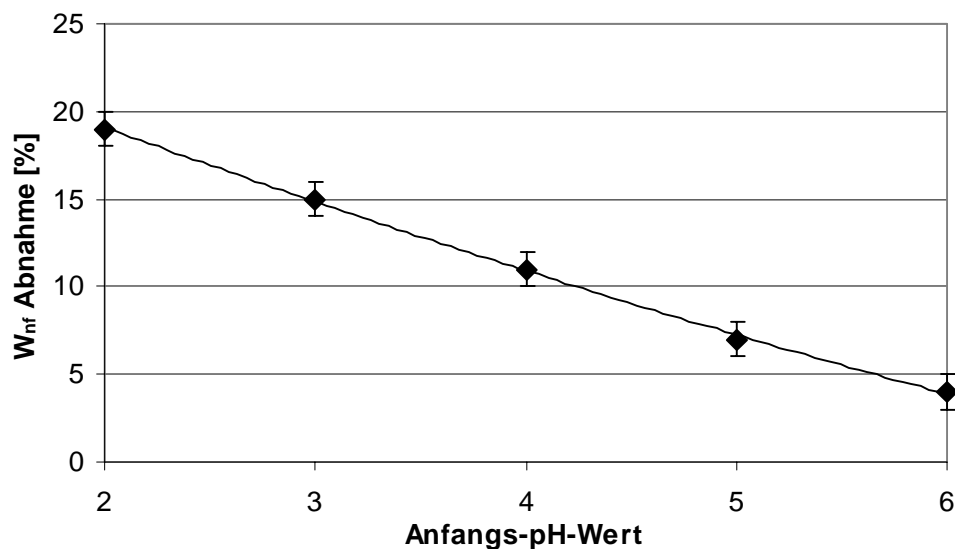


Abbildung 110: Abhängigkeit der Abnahme des gebundenen Wassers des Zellstoffs vom Anfangs-pH-Wert in der D-Stufe

4.5.2.4 Papiertechnische Untersuchungen

4.5.2.4.1 Reißlänge

Es ist kein Einfluss der Bleichparameter der Chlordioxidstufe auf die Reißlänge der gebleichten Zellstoffe zu erkennen. Die Werte liegen jedoch mit 6450-7150m über dem EOP-gebleichten Ausgangszellstoff mit 6400m. Der Grund hierfür könnte in der schonenden Delignifizierung liegen, da die Reißlänge prinzipiell mit sinkender Kappazahl und steigendem WRV-Wert intialfeuchter Proben ansteigt. Es konnte zwar ein Zusammenhang mit dem WRV „feucht“ festgestellt werden, auf Grund der geringen Veränderung sowohl der Reißlänge als auch des WRV-Wertes ist dieser jedoch nicht signifikant.

4.5.2.4.2 Weiterreißarbeit

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte kein Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Weiterreißarbeit festgestellt werden. Die Werte liegen aber, wie bei der Reißlänge, mit 1300-1550 Nm über dem Ausgangswert von 1200Nm. Tendenziell scheint die Weiterreißarbeit mit fallender Kappazahl zu steigen, allerdings streuen die Werte sehr stark (Abbildung 111). Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass das Maximum der Weiterreißarbeit nach Jayme¹ bei viel kleineren Ausbeuten erreicht wird als bei der Reißlänge und sich analog zur Dehnung entwickelt. Ist eine Faser besser dehnbar, kann sie mehr Kraft aufnehmen, ohne auseinanderzubrechen und so im Zugversuch aus dem Blattgefüge herausgezogen werden. Durch die leichtere Deformierbarkeit des Vliesnetzes werden die bei der Deformation induzierten Spannungen auf einen größeren Bereich verteilt, wodurch die kritische Versagensgrenze weniger leicht erreicht wird. Diese Mechanismen führen zu höheren Festigkeitswerten.

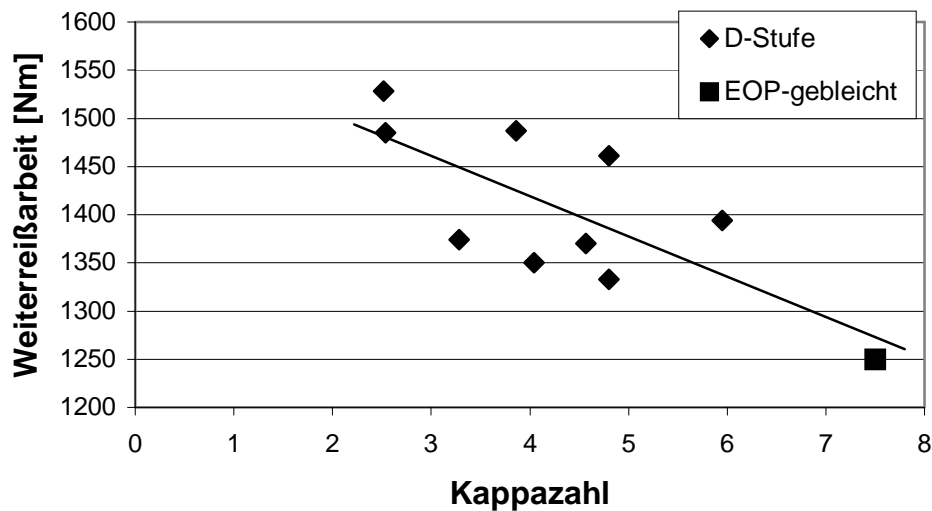


Abbildung 111: Abhängigkeit der Weiterreißarbeit von der Kappazahl nach der D-Stufe

4.5.2.4.3 Streukoeffizient

Der Streukoeffizient sinkt linear mit steigendem Anfangs-pH-Wert geringfügig von 18,0 auf 17,6 m²/kg ab. Ebenso wie in der EOP-Stufe sind die Reißlängenentwicklung und der Streukoeffizient gegenläufig. In der Chlordioxidstufe sind diese Effekte allerdings so gering, dass sie im Bereich der Fehlergrenze liegen.

4.5.2.4.4 Absorptionskoeffizient

Der Absorptionskoeffizient ist zwischen den Anfangs-pH-Werten von 2 bis 4 konstant und sinkt bei höheren pH-Werten leicht ab (Abbildung 112). Ein Zusammenhang mit der Kappazahl ist nicht festzustellen. Der Grund hierfür könnte in der vermehrten Bildung von farbigen Komponenten, z.B. Chinonen, bei niedrigen pH-Werten liegen, allerdings liegen aus der Literatur keine Angaben über eine pH-Wert-abhängige Bildung von Ligninabbauprodukten vor. Der Anstieg des Absorptionskoeffizienten im Vergleich zum EOP-gebleichten Ausgangszellstoff (0,47 m²/kg) bei wesentlich geringeren Kappazahlen deutet auch auf die Bildung von farbigen Komponenten hin.

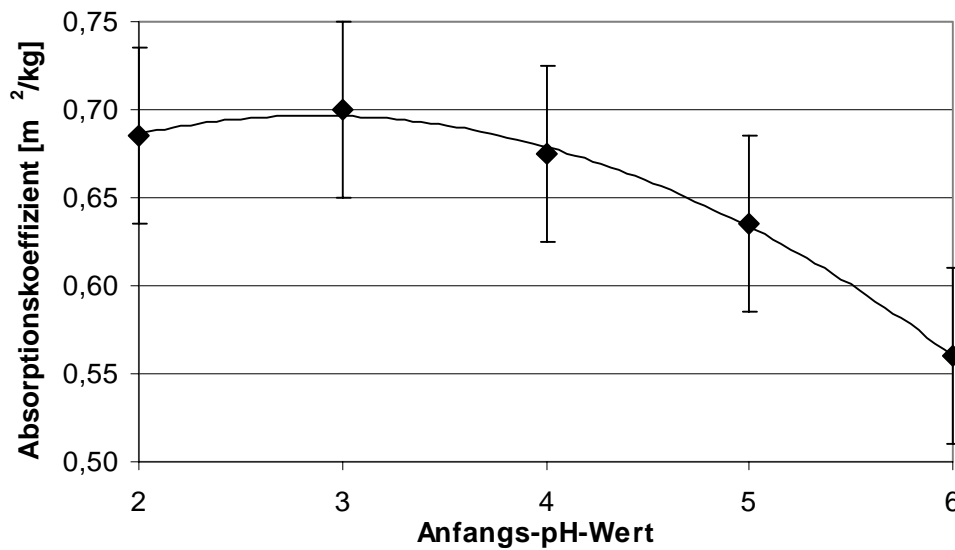


Abbildung 112: Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Anfangs-pH-Wert in der D-Stufe

4.5.2.4.5 Weißgrad

Der in der D-Stufe erzielte Weißgrad ist weder vom Anfangs-pH-Wert noch von der Chlordioxiddosierung abhängig. Die Werte für den Weißgrad schwanken zwischen 61,8 und 64,2 % ISO und liegen damit unter dem EOP-gebleichten Ausgangszellstoff mit 65,5 % Weiße. Der Grund hierfür liegt in dem, verglichen mit dem Ausgangszellstoff, schlechteren Absorptionskoeffizienten.

4.5.2.4.6 Opazität

Wie beim Weißgrad ist auch bei der Opazität kein Einfluss der Bleichparameter zu erkennen. Der Grund hierfür ist in der geringen Änderung von Streu- und Absorptionskoeffizienten zu sehen. Die Werte liegen mit 72 bis 74,5 % im Bereich des Ausgangszellstoffes von 72,5%.

4.5.3 Gesamtbetrachtung der Chlordioxid-Stufe

Das Ziel einer Chlordioxidstufe ist, wie im vorliegendem Fall, die weitere Delignifizierung der Faser vor der Endbleiche. Da die eingesetzte Chlordioxidmenge Auswirkungen auf den pH-Wert hat, lassen sich die Effekte der Reaktionsparameter in der D-Stufe nur schwer trennen. Bezüglich der Primäreigenschaften der Fasern ist eine Chlordioxidmenge von 8 kg/t Zellstoff bei den durchgeführten Versuchen als optimal

anzusehen, da hier gleichzeitig die kleinste Kappazahl und die höchste Grenzviskositätszahl erreicht wird. Ein signifikanter Einfluss des Anfangs-pH-Wertes auf die Kappazahl, der in der Literatur diskutiert wird, konnte nicht beobachtet werden. Die Chlordioxidstufe kann als extrem schonend angesehen werden, bei einem Rückgang der Kappazahl von 7,5 (EOP-gebleicht) auf unter 3 bleibt die Grenzviskositätszahl konstant bei 1050. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften konnte sogar eine leichte Verbesserung gegenüber der EOP-Stufe festgestellt werden, da die Faser bei gleichbleibender Eigenfestigkeit flexibler wird. Da sich sowohl für die Reißlänge als auch für die Weiterreißarbeit eine Abhängigkeit von der Kappazahl ergab, ist auch in dieser Hinsicht eine ClO_2 -Menge von 8 kg/t Zellstoff optimal. Der Weißgrad fiel im Vergleich zur vorgeschalteten EOP-Stufe durch die Bildung farbiger Komponenten um ca. 2 Punkte, im Gegenzug stieg die Opazität leicht an.

Bei den Quellwerten zeigte sich ein stark unterschiedliches Verhalten. Der WRV-Wert sowie die mit diesem zusammenhängende Verhornungsneigung ist vom Ligningehalt abhängig. Das Lignin wirkt in der Faser als Spacer und verhindert so die Bildung von irreversiblen H-Brücken bei der Trocknung. Gleichzeitig begünstigt das sehr hydrophile Restlignin die Wiederquellung nach der Trocknung. Da die DSC-Methode auf die amorphen Bereiche in der Faser anspricht, ist hier keine Abhängigkeit vom Ligningehalt festzustellen. Den größten Einfluss hat der Abbaugrad der Cellulose, da durch die Kettenspaltung die native Struktur gestört wird und sich so weniger H-Brücken bei der Trocknung ausbilden können. Die Quellung der initialfeuchten Proben ist von diesem Effekt nicht betroffen. Sehr unterschiedlich sind auch die Werte für die Verhornungsneigung. Während der WRV-Wert durch die Trocknung um 36-46% abnahm, gingen die durch DSC bestimmten Werte für das gebundene Wasser nur um 5-20% zurück. Dies deutet darauf hin, dass die Kapillarstruktur der Faser durch die Trocknung wesentlich stärker betroffen ist als die amorphen Bereiche.

4.6 Wasserstoffperoxid-Stufe ECF-Sequenz

4.6.1 Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.6.1.1 Kappazahlen

Bezüglich der Kappazahl existiert in der P-Stufe (ECF) eine Abhängigkeit vom Wasserstoffperoxidgehalt und von der Bleichtemperatur (Abbildung 113). Schon bei

milden Reaktionsbedingungen fällt die Kappazahl von 3,5 (EOP-D-gebleicht) auf ca. 1 ab. Dies ist ein Indiz dafür, dass der größte Teil des Lignins, der auf eine ionische Reaktion anspricht, schon bei den mildesten Bedingungen voll abreagiert hat^{170,171,172}. Eine weitere Reduktion ist dann nur noch durch Radikalreaktionen möglich, die durch eine Verschärfung der Bedingungen begünstigt werden.

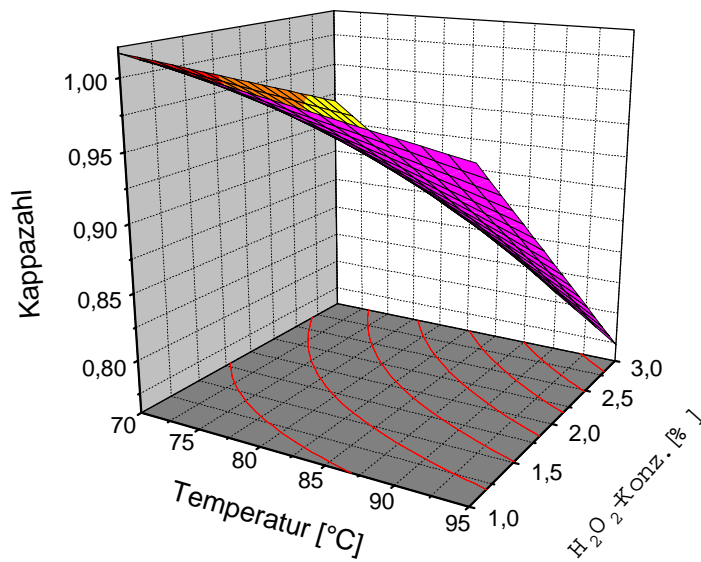


Abbildung 113: Einfluss der Temperatur und der H₂O₂-Konzentration auf die Kappazahl in der P-Stufe (ECF)

Ein Vergleich mit der Grenzviskositätszahl zeigt einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen beiden Größen (Abbildung 114), was auch auf eine Radikalreaktion hindeutet. Da die Radikale aber zum größten Teil durch homolytische Spaltung von Hydroperoxiden am Lignin gebildet werden, jedoch nur noch wenig Lignin in der Faser enthalten ist bzw. das Lignin wenige reaktive Gruppen besitzt, kann die Radikalkonzentration nicht sehr groß sein (vgl. GVZ).

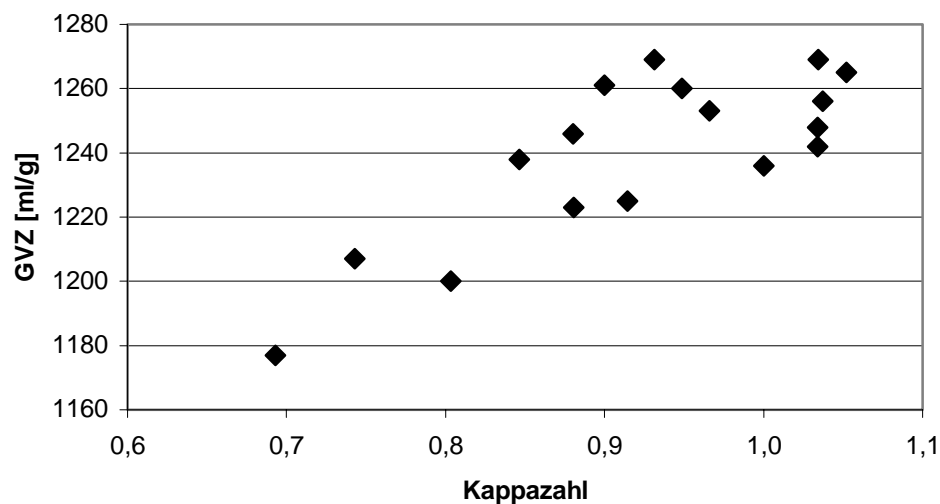


Abbildung 114: Zusammenhang zwischen der Kappazahl und der Grenzviskositätszahl in der P-Stufe (ECF)

Ein Einfluss der Natronlaugenkonzentration sowie der Bleichdauer konnte nicht beobachtet werden. Dadurch wird die Annahme unterstützt, dass die Kappareduktion, die auf ionischen Reaktionen beruht, schon bei den mildesten Bedingungen abgeschlossen ist.

4.6.1.2 Saure Gruppen

In Abbildung 115 ist die Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen von der Laugenkonzentration dargestellt. Im Vergleich zum EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoff (60,5 mmol/kg) sinkt die Anzahl der sauren Gruppen schon bei einer geringen Laugenkonzentration, wahrscheinlich auf Grund der Kappareduktion, stark ab, um dann mit zunehmender NaOH-Konzentration wieder leicht anzusteigen.

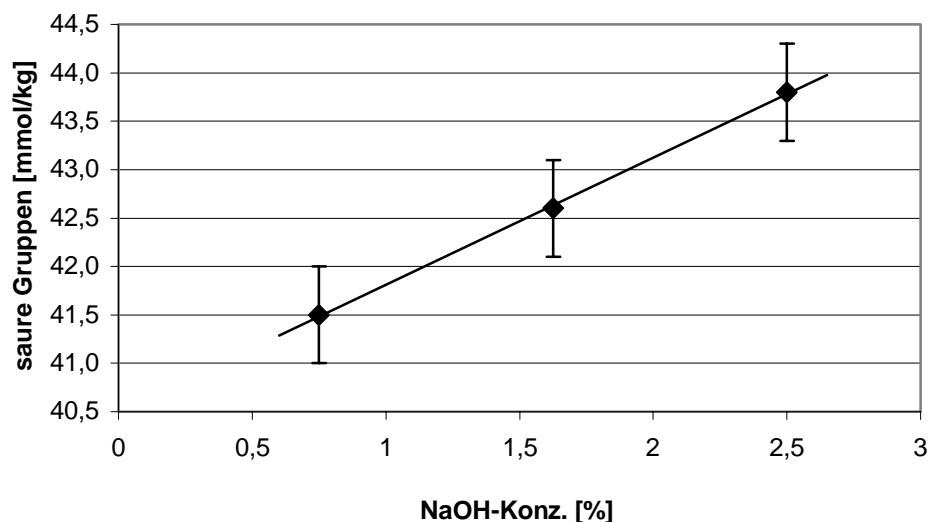


Abbildung 115: Einfluss der Natronlaugenkonzentration auf den Gehalt an sauren Gruppen in der P-Stufe (ECF)

Der Grund für diesen Anstieg könnte eine peeling-Reaktion an der Cellulose sein oder aber baseninduzierte ionische Reaktionen am Lignin, die die Kappazahl nicht beeinflussen. Ein direkter Zusammenhang des Gehalts an sauren Gruppen mit der Kappazahl oder der GVZ wurde jedoch nicht gefunden. Ein analoger Sachverhalt liegt auch in der P-Stufe (TCF) vor.

4.6.1.3 Alkalilöslichkeiten

Der R_{18} -Wert steigt innerhalb der P-Stufe (ECF) mit steigender Natronlaugenkonzentration oder steigender Reaktionszeit an (Abbildung 116). Dass es sich bei den gelösten Bestandteilen um Abbauprodukte aus der D-Stufe handelt, kann ausgeschlossen werden, da es in diesem Fall zu einem Sprung im R_{18} -Wert verglichen mit der D-Stufe kommen müsste (vgl. GVZ). Mit 89,3% wird bei den mildesten Bedingungen jedoch genau der R_{18} -Wert des EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoffes erreicht. Bei geringen Laugenkonzentrationen steigt der R_{18} -Wert infolge der Entfernung alkalilöslicher Anteile in der Bleichstufe mit der Bleichdauer an. Bei hohen Laugenkonzentrationen wird der Maximalwert schon nach einer kurzen Reaktionszeit erreicht und steigt bei einer Verlängerung der Reaktionsdauer nicht mehr weiter. Dies weist darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Diffusionsgeschwindigkeit der Reagenzien abhängt, die durch eine höhere NaOH-Konzentration erheblich beschleunigt wird.

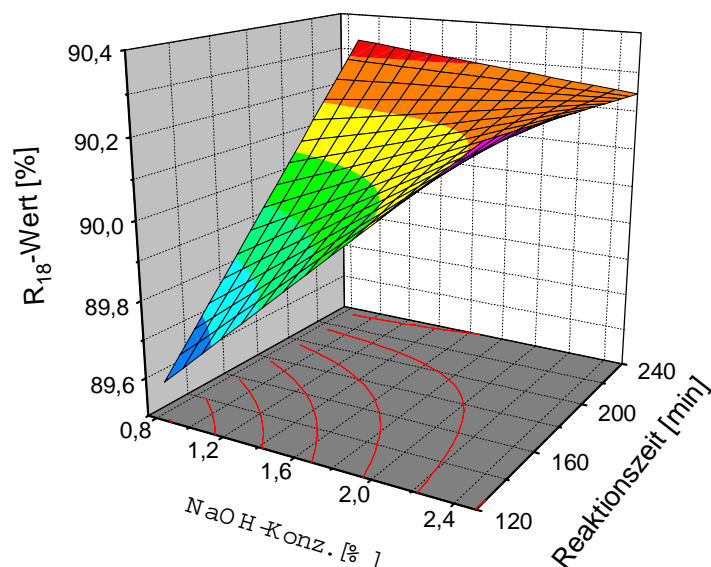


Abbildung 116: Einfluss der NaOH-Konzentration und der Bleichdauer auf den R_{18} -Wert in der P-Stufe (ECF)

4.6.1.4 Grenzviskositätszahlen

Abbildung 117 zeigt die Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von der Wasserstoffperoxidmenge und der Bleichtemperatur. Ein ähnlicher Verlauf wurde auch in der P-Stufe (TCF) gefunden. Begründet werden könnte der Verlauf mit der unter verschärften Bedingungen verstärkten Bildung von Hydroxylradikalen. Unterstützt wird diese Vermutung durch den linearen Zusammenhang mit der Kappazahl (siehe dort). Da Radikale sehr unselektiv reagieren, wird sowohl die Cellulose als auch das Lignin angegriffen. Allerdings können durch den geringen Ligningehalt nur wenige Radikale gebildet werden, der Abbau ist dementsprechend eher gering.

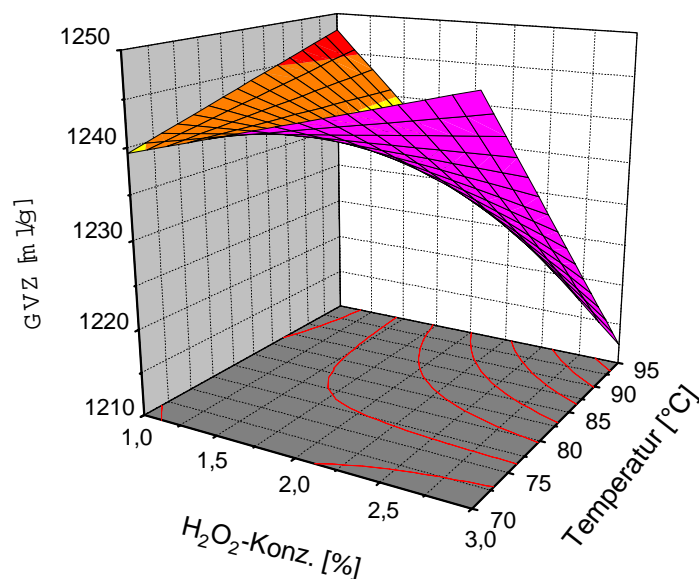


Abbildung 117: Einfluss der H_2O_2 -Konzentration und der Bleichtemperatur auf die GVZ in der P-Stufe (ECF)

Wie auch in der P-Stufe (TCF) werden in der P-Stufe (ECF) höhere GVZ-Werte erhalten als in der vorgeschalteten Bleichstufe (EOP-D-gebleicht 1132). Die in der sauren D-Stufe unlöslichen abgebauten Polysaccharide werden in der alkalischen P-Stufe schon bei sehr milden Bedingungen gelöst. Eine Verschärfung der Bleichbedingungen führt dann wieder zu einem moderaten Absinken der GVZ.

4.6.2 Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.6.2.1 Initiales Quellvermögen

4.6.2.1.1 Wasserrückhaltevermögen

Der WRV-Wert initialfeuchter Proben ist in der P-Stufe (ECF) von der Bleichtemperatur und der Natronlaugenkonzentration abhängig (Abbildung 118).

Der Anstieg ist so nicht erwartet worden, da sowohl eine erhöhte Laugenkonzentration als auch eine erhöhte Bleichtemperatur in der Regel zur Extraktion von hochquellenden kurzkettigen und verzweigten Polyosen führt¹⁶². Ebenso sinkt der Gehalt an sauren Gruppen im Vergleich zur vorgeschalteten Stufe deutlich, trotzdem werden in der P-

Stufe (ECF) höhere WRV-Werte erreicht als im EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoff mit 140%. Möglich wäre ein Einfluss des sehr hydrophilen Restlignins. Die in der D-Stufe gebildeten Chinone werden in der P-Stufe zu Carboxylgruppen oxidiert. Das in der Faser verbliebene Lignin ist sehr hoch geladen und kann durch den Donnaneeffekt zu einer Quellung führen (vgl. P-Stufe TCF-Sequenz).

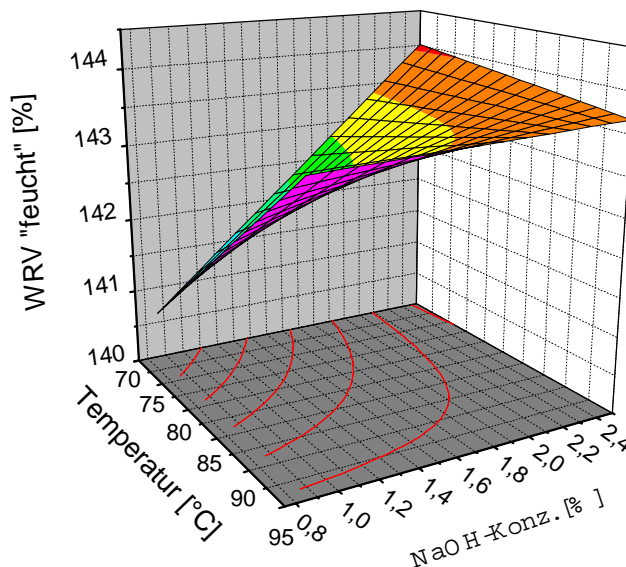


Abbildung 118: Einfluss der Temperatur und der Natronlaugenkonzentration in der P-Stufe (ECF) auf den WRV-Wert initialfeuchter Proben

Eine direkte Zuordnung zu einer primären Fasereigenschaft war nicht möglich. Dies deutet darauf hin, dass für die WRV-Zunahme Veränderungen in der Fasermorphologie (Schaffung von Lockerbereichen und Poren in der Zellwand) verantwortlich sein könnten.

4.6.2.1.2 Gebundenes Wasser

Das gebundene Wasser ist innerhalb der P-Stufe (ECF) von der Natronlaugenkonzentration und der Bleichtemperatur abhängig (Abbildung 119). Der Verlauf ist analog dem des R_{18} -Wertes, ein direkter Zusammenhang zwischen dem W_{nf} „feucht“ und dem R_{18} -Wert konnte aber nicht nachgewiesen werden. Auch dieses Ergebnis ist zunächst so nicht erwartet worden, da das gebundene Wasser mit dem Gehalt an Polyosen steigen und nicht fallen sollte. Das W_{nf} „feucht“ steigt ebenso wie der WRV „feucht“ mit steigender Natronlaugenkonzentration an. Diesen Effekt könnte man vielleicht auf den Anstieg der sauren Gruppen zurückführen. Durch die hohe

Hydrophilie des Restlignins ist es auch möglich, dass das Lignin auch zum W_{nf} „feucht“ beiträgt. Dass die Werte schon bei milden Bleichbedingungen von 0,38 g/g (EOP-D-gebleicht) auf ca. 0,28 g/g absinken, kann mit dem Lösen von stark abgebauten Polysacchariden aus der D-Stufe begründet werden (vgl. GVZ), da kurzkettige Polysaccharide im allgemeinen eine höhere Quellwirkung besitzen.

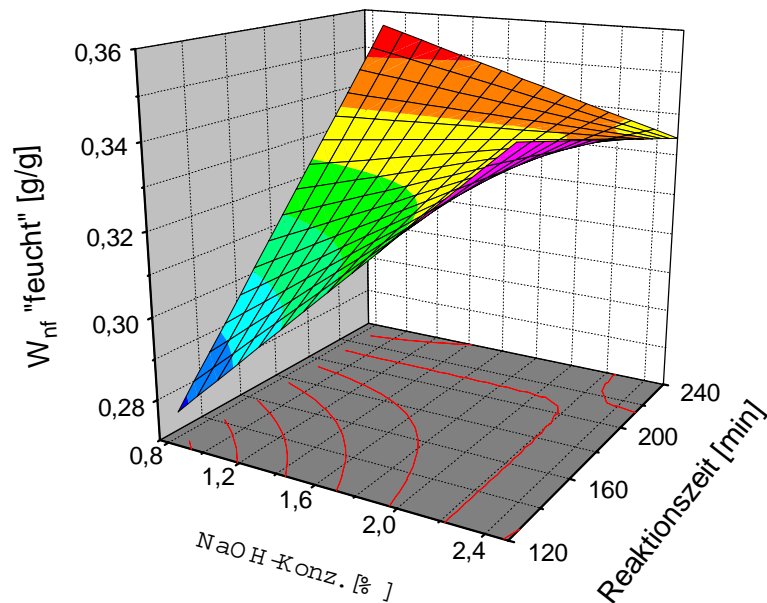


Abbildung 119: Einfluss der Natronlaugenkonzentration und der Reaktionszeit auf das gebundene Wasser initialfeuchter Proben in der P-Stufe (TCF)

4.6.2.2 Quellung nach einmaliger Trocknung

4.6.2.2.1 Wasserrückhaltevermögen

Wie in der P-Stufe (TCF) ist in der P-Stufe (ECF) der WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben vom R_{18} -Wert abhängig (Abbildung 120). Analog dem R_{18} -Wert sinkt der WRV „trocken“ mit steigender Laugenkonzentration (ohne Abbildung).

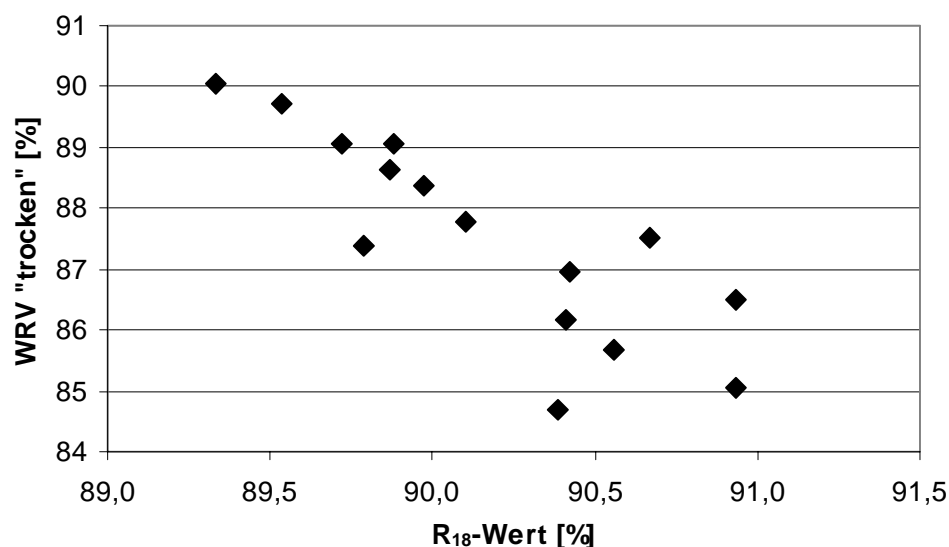


Abbildung 120: Zusammenhang zwischen dem R_{18} -Wert und dem WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben in der P-Stufe (ECF)

Der Grund hierfür könnte sein, dass nicht mehr ausreichend Lignin in der Faser vorhanden ist, um als Spacer wirken zu können und damit der Einfluss der Polyosen zum Tragen kommt. Dass die Polyosen die Verhornung bei Sulfatzellstoffen beeinflussen, ist von mehreren Autoren festgestellt worden^{75,174}, bei Sulfitzellstoffen wird dieser Effekt aber bei höheren Ligningehalten durch die bessere Spacerwirkung des Lignins und die gleichmäßigere Verteilung der Polyosen über den Faserquerschnitt, im Vergleich zu Sulfatzellstoffen, überdeckt. Die Spacerwirkung des Lignins zeigt sich vielleicht in den insgesamt höheren Werten des WRV „trocken“ im Vergleich zur vorgeschalteten D-Stufe. Der WRV-Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben steigt von 79,3% (EOP-D-gebleicht) auf 84,3% bis 90% trotz eines teilweise deutlich niedrigeren Polyosengehaltes. Obwohl die Kappazahl sehr stark verringert wurde, wird damit fast wieder das Niveau der EOP-Stufe erreicht. Der Grund hierfür könnte im hohen Gehalt an sauren Gruppen liegen. Das noch in der Faser befindliche Restlignin ist extrem hydrophil, kann aber durch die dreidimensionale Struktur nur sehr schlecht H-Brücken mit der Cellulose ausbilden. Beides trägt zu einer besseren Quellung nach einmaliger Trocknung bei.

4.6.2.2.2 Gebundenes Wasser

In Abbildung 121 ist der Einfluss der Bleichtemperatur und der Natronlaugenkonzentration auf das gebundene Wasser nach einmaliger Trocknung

dargestellt. Die Abnahme bei steigender Temperatur könnte, analog der P-Stufe (TCF), auf ein Lösen von verzweigten und/oder kurzkettigen Polyosen oder eine Deacetylierung des Glucomannans zurückzuführen sein. Der Einfluss der Natronlaugenkonzentration war in dieser Weise nicht erwartet worden, da mit steigendem NaOH-Einsatz der Gehalt an Polyosen sinkt, was in der Regel eher zu einem Rückgang der Wiederquellbarkeit führt. Da der Gehalt an sauren Gruppen mit steigender Laugenkonzentration ansteigt, könnte es sich hier um zwei gegenläufige Effekte handeln. Es ist möglich, dass bei hohen Temperaturen in den amorphen Bereichen mehr Carboxylgruppen gebildet werden als durch das Lösen der Polyosen verloren gehen.

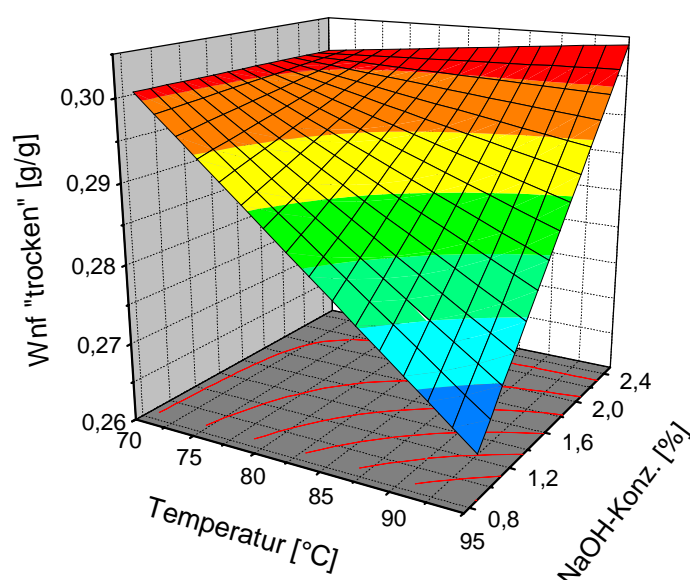


Abbildung 121: Einfluss der Temperatur und der NaOH-Konzentration in der P-Stufe (ECF) auf das gebundene Wasser getrockneter und wiederbefeuchteter Proben

Im Vergleich zum EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoff (0,34 g/g) sinken die Werte ab.

4.6.2.3 Einfluss auf die Verhornungsneigung

4.6.2.3.1 Bestimmung über das Wasserrückhaltevermögen

Analog den vorgeschalteten Stufen liegt in der P-Stufe (ECF) ein linearer Zusammenhang zwischen dem WRV-Wert einmal getrockneter Proben sowie dem

WRV-Wert initialfeuchter Proben und der WRV-Abnahme vor (Abbildung 122). Die Verhornungsneigung, gemessen nach der WRV-Methode, steigt, analog dem WRV „trocken“, mit steigender Natronlaugenkonzentration an (ohne Abbildung).

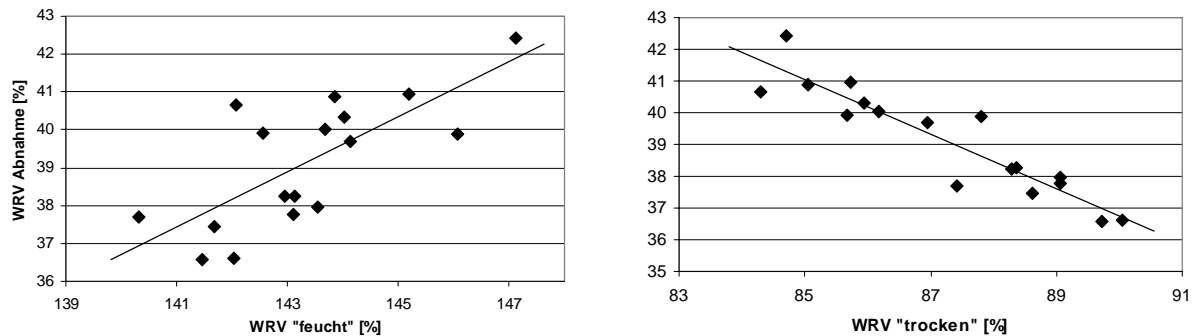


Abbildung 122: Zusammenhang zwischen dem WRV-Wert initialfeuchter und getrockneter und wiederbefeuchteter Proben und der WRV-Abnahme in der P-Stufe (ECF)

Daneben ergab sich wie beim WRV „trocken“ ein direkter Zusammenhang zwischen dem R_{18} -Wert und der WRV-Abnahme (ohne Abbildung). Bei einem sehr geringen Ligningehalt zeigt sich hier die Spacerwirkung der Polyosen. Mit 36,5% bis 42,5% lag die WRV-Abnahme teilweise deutlich unter dem Wert des EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoffes mit 43,5% und erreichte damit im günstigsten Fall Werte, die im Bereich der O- und der EOP-Stufe liegen.

4.6.2.3.2 Bestimmung über das gebundene Wasser

Die W_{nf} -Abnahme ist, wie in der EOP- und der D-Stufe, vom Wert der initialfeuchten Proben abhängig (Abbildung 123). Zurückführen kann man diesen Effekt vielleicht auf eine Umorientierung von Polysacchariden, die dann bei der Trocknung besser H-Brücken ausbilden können.

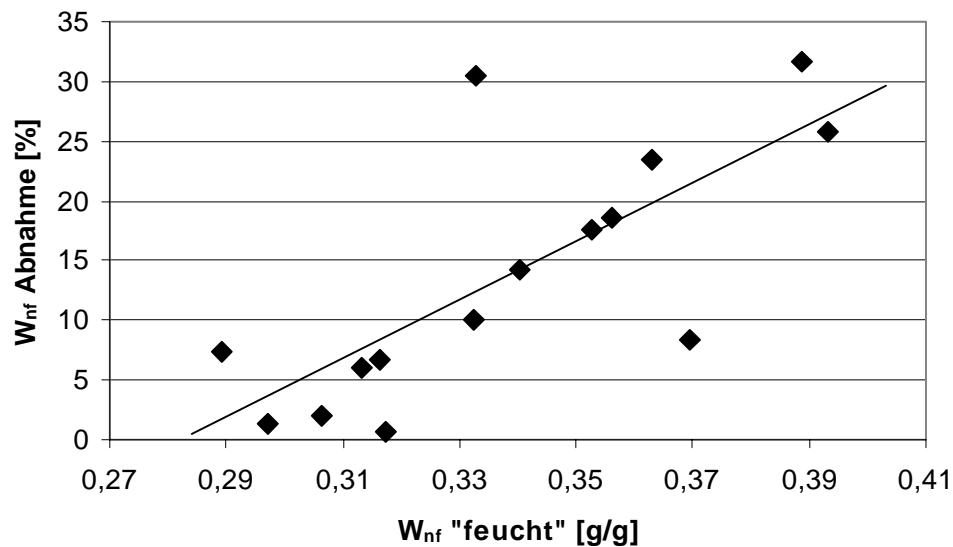


Abbildung 123: Zusammenhang zwischen dem gebundenen Wasser initialfeuchter Proben und der W_{nf} -Abnahme in der P-Stufe (ECF)

4.6.2.4 Papiertechnische Untersuchungen

4.6.2.4.1 Reißlänge

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte kein Einfluss der Parameter dieser Bleichstufe auf die Reißlänge beobachtet werden. Mit 6920m bis 6550m liegen die Werte im Bereich des EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoffes mit 6830m. Auch ein Zusammenhang mit dem Streukoeffizienten konnte in der P-Stufe (ECF) nicht gefunden werden.

4.6.2.4.2 Weiterreißarbeit

Die Weiterreißarbeit ist in der P-Stufe (ECF) ebenfalls nicht von den Bleichparametern abhängig. Die Werte liegen mit 1420Nm bis 1280Nm im Bereich des EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoffes mit 1370Nm. Ein Zusammenhang mit der Kappazahl, wie bei den vorgeschalteten Bleichstufen, zeigte sich in der P-Stufe (ECF) nicht.

4.6.2.4.3 Absorptionskoeffizient

Bezüglich des Absorptionskoeffizienten wurde eine Abhängigkeit vom Wasserstoffperoxidgehalt festgestellt (Abbildung 124). Dies war so auch erwartet worden, da das in der P-Stufe wirksame Agens HOO^- selektiv farbige Komponenten oxidiert. Verglichen mit dem EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoff ($0,65 \text{ m}^2/\text{kg}$) kann der Absorptionskoeffizient deutlich auf $0,11$ bis $0,07 \text{ m}^2/\text{kg}$ gesenkt werden. Analog der Kappazahl sinkt der Absorptionskoeffizient schon bei den mildesten Bedingungen von $0,65$ auf $0,11 \text{ m}^2/\text{kg}$ ab. Eine Erhöhung der Peroxidkonzentration führt dann nur noch zu einer moderaten Verringerung des Absorptionskoeffizienten.

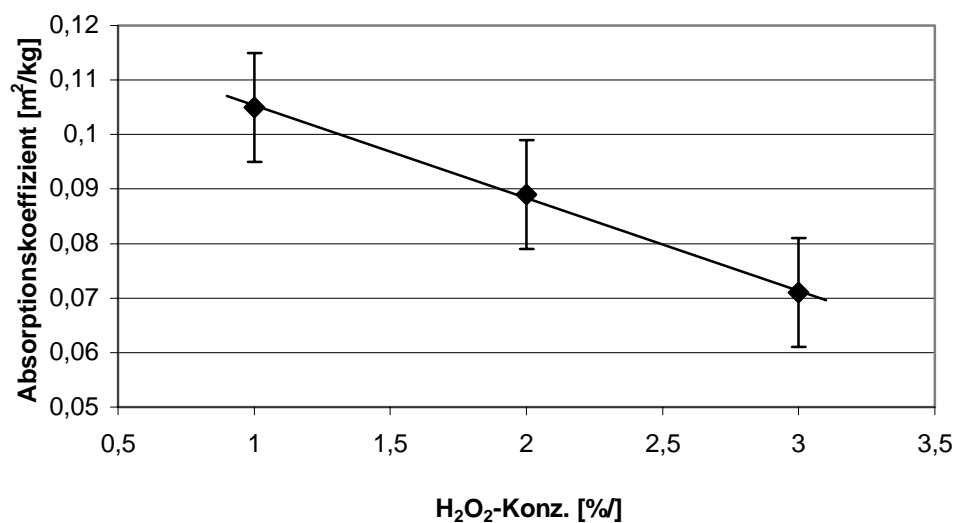


Abbildung 124: Einfluss der H_2O_2 -Konzentration auf den Absorptionskoeffizienten in der P-Stufe (ECF)

Da sowohl die Kappazahl als auch der Absorptionskoeffizient innerhalb der P-Stufe (ECF) nicht sehr stark variieren, kann ein direkter Zusammenhang zwischen beiden Größen beobachtet werden.

4.6.2.4.4 Streukoeffizient

Der Streukoeffizient ist innerhalb der P-Stufe (ECF) von der Bleichtemperatur und der Natronlaugenkonzentration abhängig (Abbildung 125). Daneben steigt der Streukoeffizient mit steigendem R_{18} -Wert an (Abbildung 126). Ein analoger Zusammenhang liegt auch in der O-Stufe vor. Durch die Entfernung der Polyosen aus den äußeren Fibrillen sinkt deren Flexibilität und damit auch das Vermögen Faser-Faser-Bindungen auszubilden. Durch die gesunkene Kontaktfläche zwischen den Fasern

steigt die Streufläche und damit auch der Streukoeffizient an. In diesem Falle müsste mit steigendem Streukoeffizienten auch die Reißlänge sinken (analog der O-Stufe), ein direkter Zusammenhang zwischen beiden Größen liegt auf Grund der geringen Veränderungen in der Reißlänge nicht vor. Da durch die langen Reaktionszeiten auch Polyosen aus dem Faserinneren gelöst werden können, diese aber nichts zur Faser-Faser-Bindung beitragen, streuen die Werte in Abbildung 126 relativ stark.

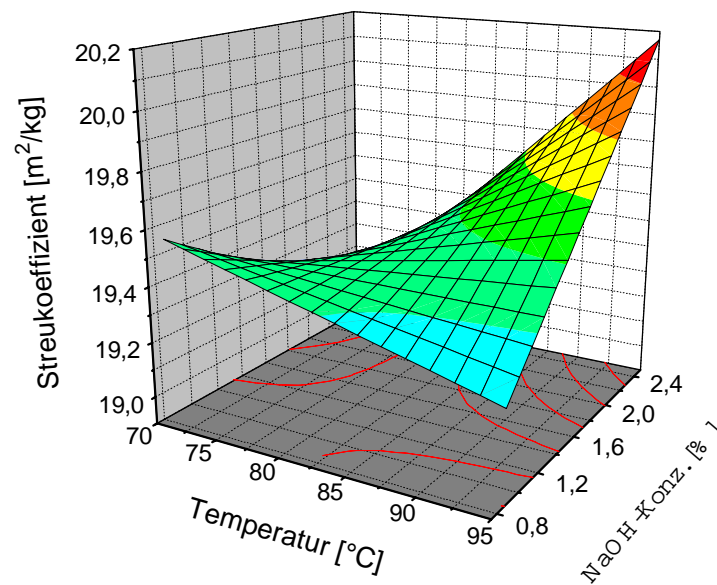


Abbildung 125: Einfluss der Temperatur und der NaOH-Konzentration auf den Streukoeffizienten in der P-Stufe (ECF)

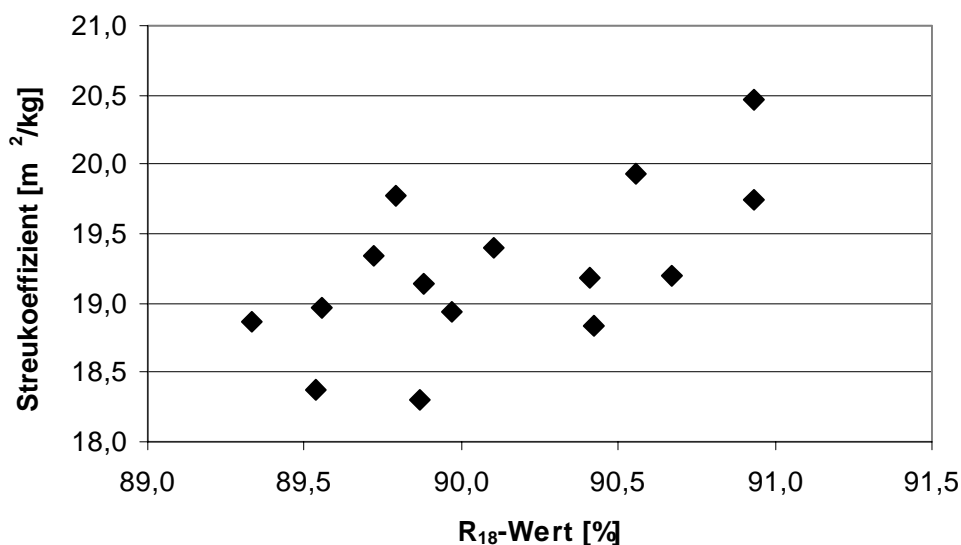


Abbildung 126: Zusammenhang zwischen dem R_{18} -Wert und dem Streukoeffizienten in der P-Stufe (ECF)

Verglichen mit dem EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoff steigen die Werte von 17,7 m²/kg auf 18,3 bis 20,5 m²/kg.

4.6.2.4.5 Weißgrad

Der Weißgrad ist innerhalb der P-Stufe (ECF) sowohl vom Streu- als auch vom Absorptionskoeffizienten abhängig (ohne Abbildung). Verglichen mit dem EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoff steigt der Weißgrad deutlich von 64% ISO (EOP-D-gebleicht) auf 83 bis 86,7% ISO. In Abbildung 127 ist die Abhängigkeit von Peroxid- und Laugenkonzentration dargestellt. Bei einem niedrigem Peroxidgehalt kommt es mit steigender Natronlaugekonzentration zu einer Alkalivergilbung, die zu einem Weißgradrückgang von 2 Punkten führt. Bei einem hohen Peroxidgehalt führt eine Erhöhung der NaOH-Konzentration zu einem geringen Anstieg des Weißgrades, wahrscheinlich durch verstärktes Herauslösen stärker gefärbter Oxidationsprodukte. Durch die Erhöhung der Peroxidkonzentration kann der Weißgrad in jedem Fall erhöht werden.

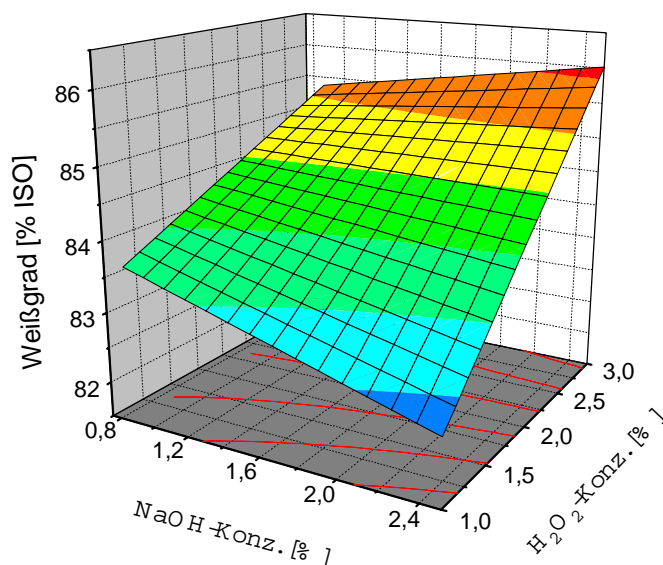


Abbildung 127: Einfluss der NaOH- und der H_2O_2 -Konzentration in der P-Stufe (ECF) auf den Weißgrad

4.6.2.4.6 Opazität

Die Opazität ist, wie der Weißgrad, vom Absorptions- und Streukoeffizienten abhängig. Steigen beide Werte, so steigt auch die Opazität (ohne Abbildung). Darüber hinaus konnte kein direkter Einfluss der Bleichparameter beobachtet werden. Gegenüber dem EOP-D-gebleichten Ausgangszellstoff geht die Opazität deutlich von 73,3% auf 70 bis 64,5% zurück.

4.6.3 Gesamtbetrachtung der Peroxid-Stufe innerhalb der ECF-Sequenz

Wie bereits mehrfach betont, ist das Ziel der letzten Bleichstufe einer Bleichsequenz, endgültig die angestrebten optischen Eigenschaften des Zellstoffes zu erreichen. Zielgröße ist deshalb nicht mehr die Kappazahl, sondern der erreichbare Weißgrad bei möglichst guten mechanischen Eigenschaften. Der Weißgrad steigt schon bei den mildesten Bedingungen von 64% auf 83% ISO an. Zurückführen kann man dies auf ein starkes Absinken des Absorptionskoeffizienten in Folge einer Kappareduktion. Soll der Weißgrad noch weiter erhöht werden, so muß der Peroxideinsatz gesteigert werden. Durch eine Erhöhung von 1 auf 3% kann der Weißgrad auf ca. 86,5% ISO angehoben

werden. Eine alleinige Erhöhung der Peroxidkonzentration führt jedoch nicht zu einer Reduktion der Kappazahl. Dies ist nur in Verbindung mit einer Temperaturerhöhung möglich, die keinen Einfluss auf den Weißgrad hat. Durch die kombinierte Peroxid-Temperatur-Erhöhung kommt es aber neben der Kappareduktion auch zu einem Absinken der Grenzviskositätszahl.

Eine Erhöhung der Natronlaugenkonzentration führt bei geringen Peroxidkonzentrationen zu einem Abfall des Weißgrades und nur bei hohen Peroxidmengen zu einer geringen Verbesserung. Die Erhöhung der Laugenkonzentration führt aber auch zu einem höheren R_{18} -Wert, was zu Ausbeuteverlusten und (wahrscheinlich) niedrigeren Reißlängen führt. Sowohl die WRV-Abnahme als auch die W_{nf} -Abnahme werden, über den R_{18} -Wert, durch einen steigenden NaOH-Einsatz ebenfalls negativ beeinflusst. Ein Einfluss der Bleichdauer auf die optischen Eigenschaften war nicht festzustellen. Der R_{18} -Wert steigt jedoch schon bei geringen Laugenkonzentrationen mit der Bleichdauer an. Die mechanischen Eigenschaften werden durch die Reaktionsbedingungen kaum beeinflusst und bleiben auf einem insgesamt sehr hohen Niveau.

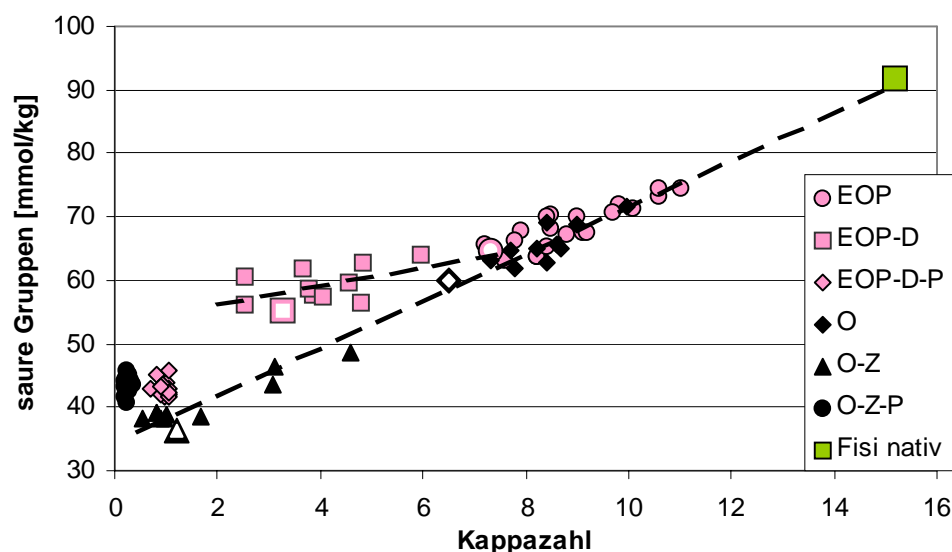
4.7 Vergleich der Sequenzen

Nach der Betrachtung der einzelnen Bleichstufen soll in diesem Kapitel ein Überblick über die Entwicklung der Messgrößen über die gesamte Bleichsequenz gegeben und die unterschiedlichen Ergebnisse der TCF- und der ECF-Sequenz kurz erörtert werden. Als Vergleichsgröße wurde die Kappazahl gewählt, da sich hier die Entwicklung kontinuierlich darstellen lässt und der Ligningehalt der Faser und der Weg, auf dem er erreicht wurde, die Eigenschaften der Fasern am stärksten beeinflussen. Diejenigen Zellstoffe, die als Ausgangszellstoff für die nachfolgende Bleichstufe dienen, sind besonders gekennzeichnet (größere Symbole mit weißer Mitte).

4.7.1 Charakterisierung der Primäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.7.1.1 Saure Gruppen

In Abbildung 128 ist die Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen von der Kappazahl dargestellt. Obwohl die Konzentration an sauren Gruppen im endgebleichten Zellstoff für die TCF- und die ECF-Sequenz gleich ist, ist die Entwicklung der sauren Gruppen sehr unterschiedlich. In der TCF-Sequenz sinkt der Gehalt der sauren Gruppen bis zur P-Stufe kontinuierlich ab. In der P-Stufe kommt es dann in Folge einer Oxidation der Cellulose und des Restlignins, das nicht aus der Faser entfernt werden kann, zu einem leichten Anstieg. Innerhalb der ECF-Sequenz werden in der D-Stufe sehr viele Carboxylgruppen am Lignin erzeugt. Die abschließende P-Stufe führt bei der ECF-Sequenz zu einem deutlichen Rückgang der Kappazahl und in Folge dessen zu einer Verringerung der Anzahl an sauren Gruppen. Die Bildung neuer Carboxylgruppen in der P-Stufe wird durch die Entfernung von Lignin aus der Faser überkompensiert.



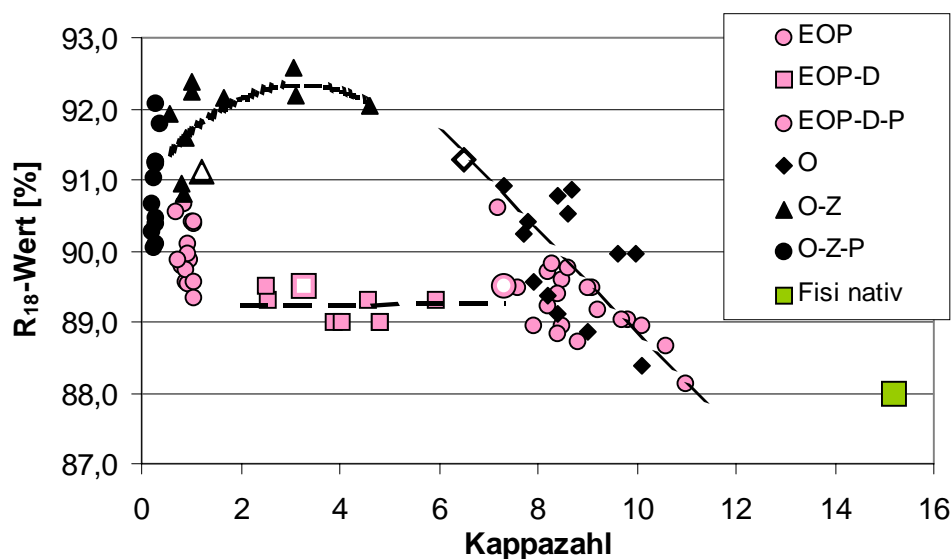


Abbildung 129: Vergleich der Entwicklung des R_{18} -Wertes in der TCF- und der ECF-Sequenz.

4.7.1.3 Grenzviskositätszahlen

Die Cellulose wird durch die beiden Bleichsequenzen sehr unterschiedlich abgebaut. In der ECF-Sequenz wird im vollgebleichten Zellstoff die GVZ des ungebleichten Zellstoffes erreicht (Abbildung 130). Die Chlordioxidstufe führt zwar zu einem geringen Rückgang, allerdings werden die abgebauten Bestandteile in der alkalischen Peroxid-Stufe extrahiert, so dass eine sehr hohe Viskosität erreicht wird. In der TCF-Sequenz findet der Abbau fast ausschließlich in der Ozonstufe statt. Die GVZ sinkt hier im Vergleich zur vorgeschalteten O-Stufe um über 50% ab. Da auch bei der TCF-Sequenz als Endbleiche eine P-Stufe durchgeführt wurde, steigt die GVZ in Folge einer Extraktion abgebauter Bestandteile wieder an. Allerdings ist dieser Anstieg weniger ausgeprägt als in der ECF-Sequenz.

Der Grund hierfür könnte sein, dass innerhalb der Z-Stufe die Cellulose durch Kettenspaltung abgebaut wird, was zu einer deutlichen Verringerung der GVZ führt, aber nur wenige alkil lösliche Bestandteile generiert. In der D-Stufe hingegen werden mehr Bestandteile erzeugt, die leicht in verdünnten Alkalien löslich sind, dies deutet eher auf einen Abbau vom Kettenende her hin.

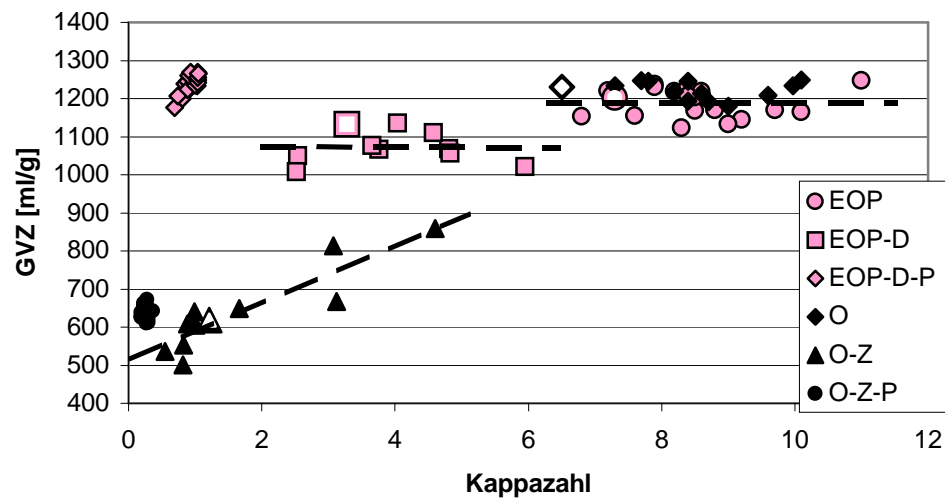


Abbildung 130: Vergleich der Entwicklung der Grenzviskositätszahl in der TCF- und der ECF-Sequenz

4.7.2 Charakterisierung der Sekundäreigenschaften der erhaltenen Zellstoffe

4.7.2.1.1 Wasserrückhaltevermögen

Bei den WRV-Werten konnte ein Unterschied zwischen ECF- und TCF-gebleichten Zellstoffen nicht eindeutig festgestellt werden (Abbildung 131). Bis zur Endbleiche (P-Stufe) ergeben sich für das WRV „feucht“, das WRV „trocken“ und die WRV-Abnahme bei gleicher Kappazahl für beide Sequenzen die gleichen Werte. Die alkalische Peroxid-Stufe führt in beiden Fällen zu einer Verringerung der Verhornungsneigung durch einen deutlichen Anstieg des WRV „trocken“.

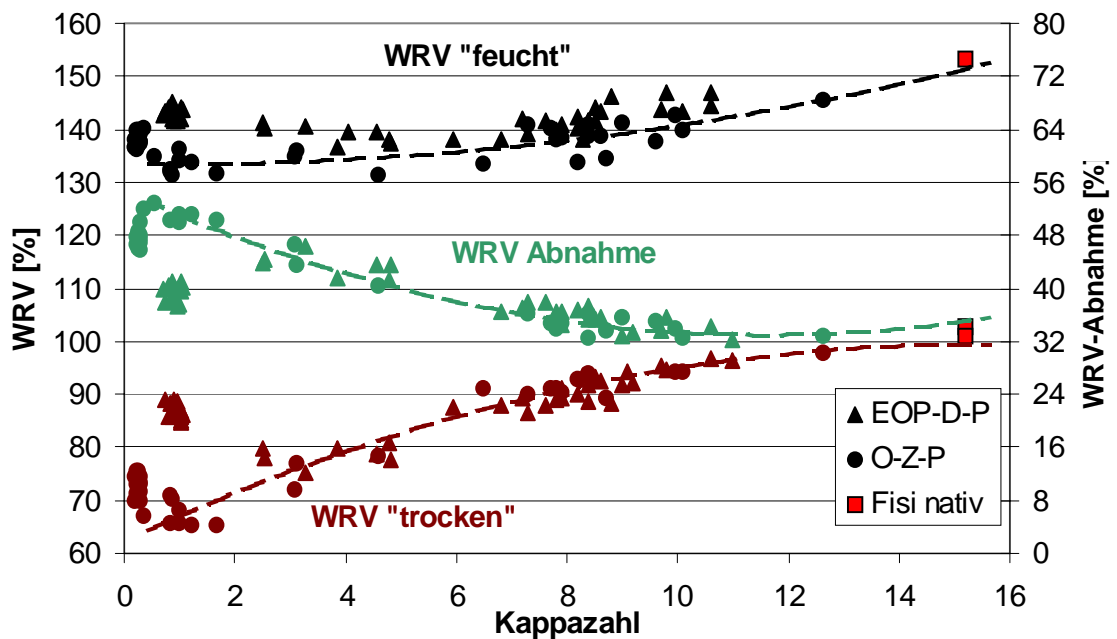


Abbildung 131: Vergleich der Entwicklung der verschiedenen WRV-Werte und der WRV-Abnahme in der TCF- und der ECF-Sequenz

Das Lignin hat, verglichen mit den Polyosen und dem Gehalt an sauren Gruppen, den stärksten Einfluss auf die Hohlraumstruktur. Dabei wirkt bei hohen Kappazahlen das Lignin stabilisierend, bei kleineren Kappazahlen hingegen steigt der Einfluss der am Lignin lokalisierten sauren Gruppen.

Im ungebleichten Fichtensulfiteillstoff liegt das Lignin noch in faseriger Form vor und kann so die Faser besonders gut stabilisieren. Mit fortschreitender Bleiche wird immer mehr Lignin aus der Faser entfernt und die faserige Form des Lignins zerstört, wodurch eine Stabilisierung nicht mehr gegeben ist. Bei Kappazahlen unter 6 sinkt das WRV „feucht“ bei weiterer Delignifizierung nicht mehr ab. Bei geringen Kappazahlen macht sich dann der Einfluss der am Lignin lokalisierten sauren Gruppen bemerkbar. So steigt z.B. das WRV „feucht“ innerhalb der D-Stufe mit sinkender Kappazahl leicht an, was man auf die Bildung saurer Gruppen am Lignin zurückführen könnte. Besonders deutlich wird der Einfluss innerhalb der abschließenden P-Stufen. Trotz wesentlich niedrigerer Kappazahlen werden höhere Quellwerte erreicht. Die nach der P-Stufe in der Faser verbliebenen Ligninbruchstücke sind stark oxidiert und tragen viele saure Gruppen. Durch den auf diese Weise gestiegenen Donnaneeffekt quillt die Faser wieder etwas stärker.

Auch bezüglich der Verhornungsneigung hat das Lignin den größten Einfluss und wirkt

auf Grund seiner dreidimensionalen Struktur, der Hydrophobizität und dem zu Beginn der Bleiche geringen Anteil an funktionellen Gruppen sehr gut als natürlicher Spacer. Beim Trocknen der Faser verhindert das Lignin die Ausbildung von H-Brücken und führt so zu einer besseren Wiederquellbarkeit (WRV „trocken“). Ebenso wie bei der initialen Quellung (WRV „feucht“) macht sich hier bei kleinen Kappazahlen der Einfluss der sauren Gruppen bemerkbar, allerdings erst in den abschließenden P-Stufen. Durch den Donnaneeffekt steigt die Wiederquellung an. Der endgebleichte ECF-Zellstoff zeigt dabei eine wesentlich niedrigere Verhornungsneigung. Zurückführen könnte man dies auf einen höheren Restligningehalt und eine durch die Bleiche bedingte andere Ligninstruktur.

Der Einfluss der Polyosen auf die WRV-Abnahme zeigt sich erst innerhalb der P-Stufen, d.h. bei sehr geringen Kappazahlen. Durch den Sulfitaufschluss haben die Polyosen die meisten Seitenketten verloren und sind sehr stark abgebaut (vgl. Kapitel 2.1.1.2.). Auch während der Bleiche können Seitenketten abgespalten werden, außerdem werden verzweigte geladene Polyosen bevorzugt aus der Faser gelöst. Dies führt dazu, dass der Anteil gestreckter unverzweigter Polyosen, die keine positive Wirkung auf die Verhornungsneigung haben, weiter ansteigt. Ein weiterer Grund ist die Verteilung der Polyosen über den Faserquerschnitt. Durch die gleichmäßige Verteilung über den Faserquerschnitt ist die lokale Konzentration an Polyosen zu gering, um eine deutliche Wirkung zu entfalten. Erst bei sehr geringen Ligninkonzentrationen (Kappa unter 1) zeigt sich ein Einfluss der Polyosen. Es ist nur noch so wenig Lignin in der Faser vorhanden, dass die schwache Wirkung der Polyosen nicht mehr durch das Lignin überdeckt wird.

4.7.2.1.2 Gebundenes Wasser

Analog den WRV-Werten konnte bei den W_{nf} -Werten kein Unterschied zwischen ECF- und TCF-Zellstoffen festgestellt werden. Es konnte lediglich eine Abhängigkeit der W_{nf} -Abnahme vom Wert initialfeuchter Proben (Abbildung 132) und vom Wert getrockneter und wiederbefeuchteter Proben (Abbildung 133) festgestellt werden. Im Unterschied zur WRV-Abnahme können bei der W_{nf} -Abnahme durch die Bleichstufen auch Verbesserungen im Vergleich zum ungebleichten Zellstoff erzielt werden. Tendenziell ergeben die beiden sauren Bleichstufen eine geringere Verhornungsneigung als die alkalischen Bleichstufen.

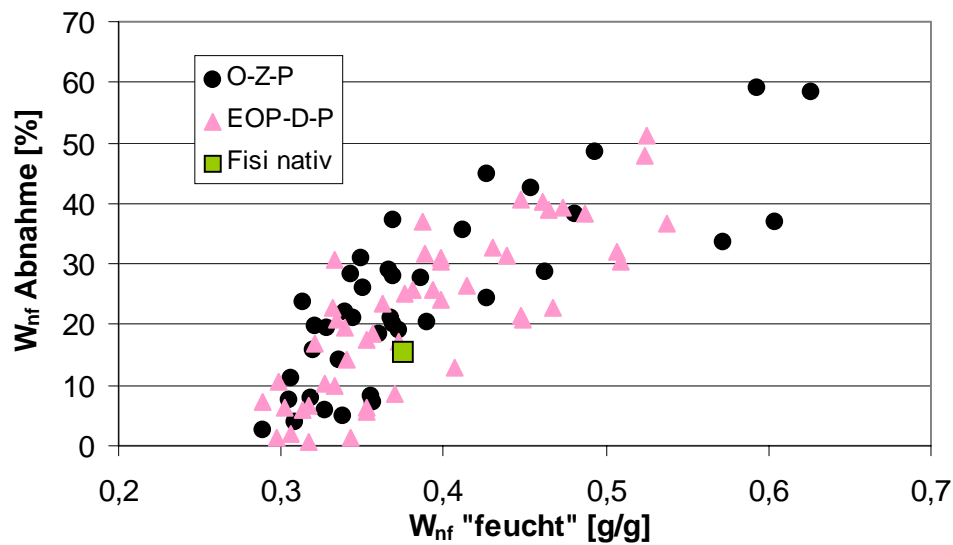


Abbildung 132: Zusammenhang zwischen W_{nf} „feucht“ und der W_{nf} -Abnahme in der TCF- und der ECF-Sequenz.

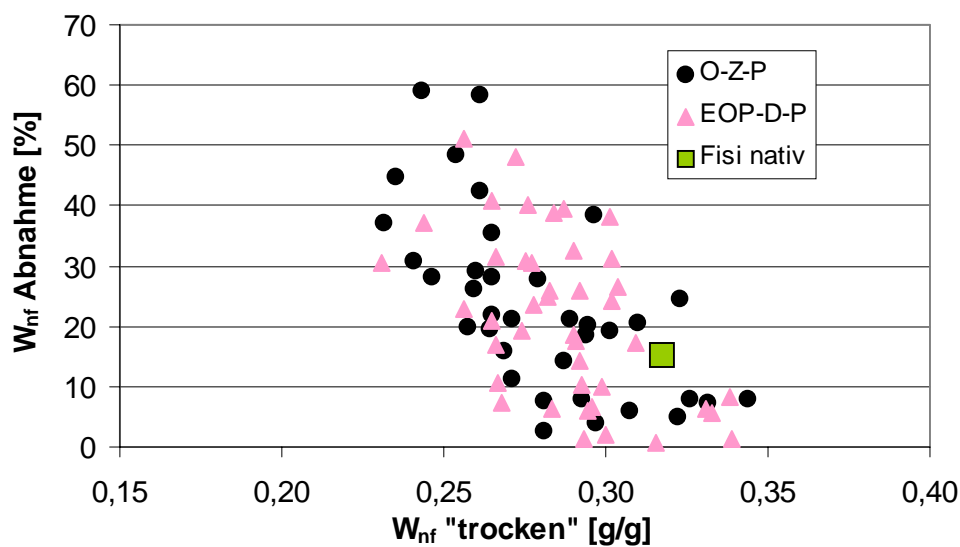


Abbildung 133: Zusammenhang zwischen W_{nf} „trocken“ und der W_{nf} -Abnahme in der TCF- und der ECF-Sequenz.

Ein Zusammenhang zwischen den DSC-Werten und den WRV-Werten oder papiertechnischen Eigenschaften konnte nicht festgestellt werden. Da der WRV-Wert einen Einfluss auf die statischen mechanischen Blatteigenschaften hat, sind diese fehlenden Zusammenhänge ein Indiz dafür, dass die für diese Papiereigenschaften maßgebliche Faserflexibilität vorwiegend vom Porenvolumen und nicht von der Quellung der amorphen Bereiche abhängt.

4.7.2.2 Papiertechnische Untersuchungen

4.7.2.2.1 Reißlänge

Auch bezüglich der Reißlängenentwicklung verhalten sich die O- und EOP-Stufe gleich (Abbildung 134). Beide Stufen führen bei sinkender Kappazahl zu einem deutlichen Rückgang der Reißlänge. Dies ist aber eher auf das Lösen von Polyosen in Folge von verschärften Reaktionsbedingungen zurückzuführen, obwohl ein direkter Zusammenhang zwischen dem Polyosengehalt und der Kappazahl nicht gefunden wurde. Der starke Abbau der Cellulose durch das Ozon hat keinen Einfluß auf die Reißlänge, innerhalb der D-Stufe steigt die Reißlänge sogar, wahrscheinlich durch eine gestiegene initiale Quellung (WRV „feucht“) der Fasern, leicht an. Die abschließenden Peroxidstufen führen auch bei den schärfsten Bleichbedingungen bei beiden Sequenzen nur zu einem leichten Rückgang der Reißlänge. Durch eine ECF-Bleiche können Reißlängen erzielt werden, die 1000 bis 2000m über denen der TCF-Sequenz liegen und nur wenig unter dem Wert des ungebleichten Zellstoffs.

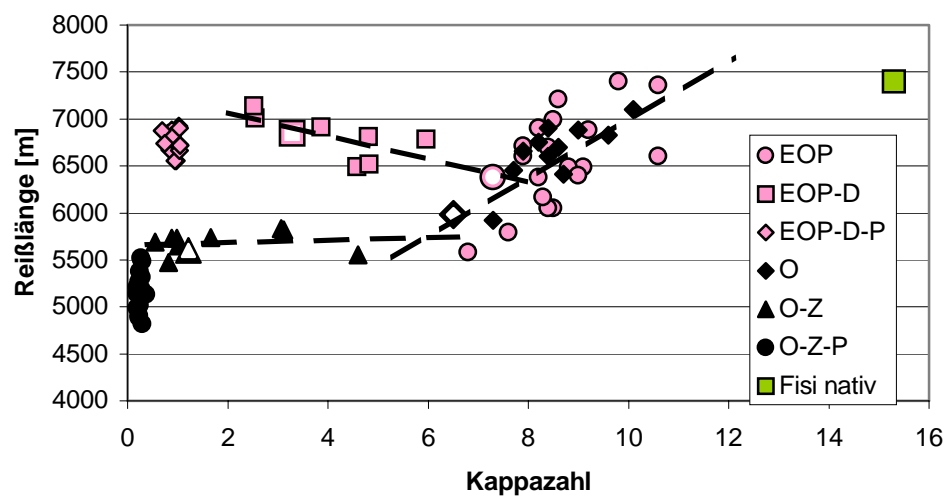


Abbildung 134: Vergleich der Entwicklung der Reißlänge in der TCF- und der ECF-Sequenz

4.7.2.2.2 Weiterreißarbeit

Abbildung 135 zeigt die Entwicklung der Weiterreißarbeit in der TCF- und der ECF-Sequenz. Man erkennt, dass die Weiterreißarbeit bei beiden Sequenzen bis zu einer

Kappazahl von ca. 3 ansteigt. Zurückführen kann man dies auf eine gestiegene Flexibilität der Fasern durch das Entfernen des starren Lignins. Der in der Z-Stufe feststellbare starke Abfall ist vielleicht auf eine verstärkte Bildung von Feinstoff bei der Mahlung zurückzuführen, wodurch die Weiterreißarbeit negativ beeinflusst wird. Dieser Effekt setzt sich in der P-Stufe (TCF) fort, was nochmals zu einem deutlichen Abfall führt. Im Vergleich dazu führt die P-Stufe der ECF-Sequenz nicht zu einem Rückgang.

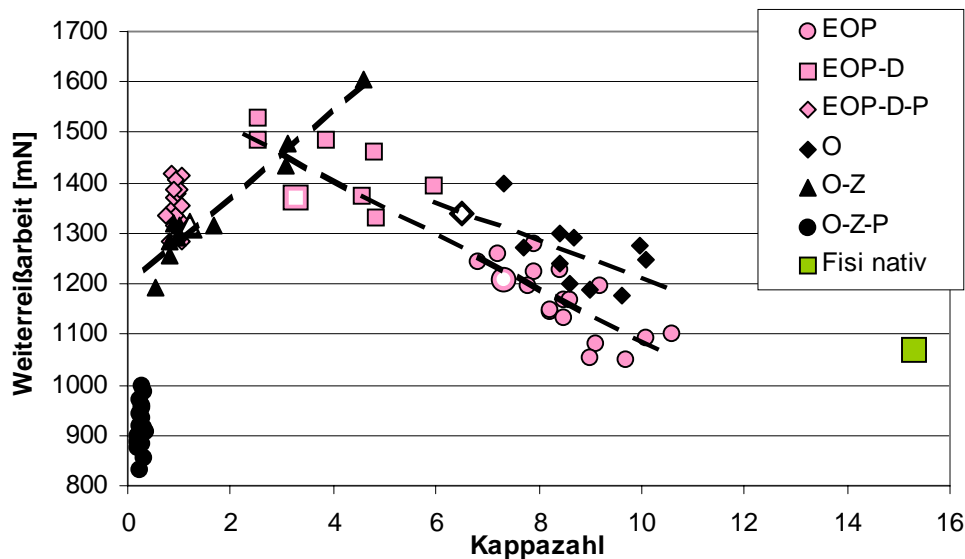


Abbildung 135: Vergleich der Entwicklung der Weiterreißarbeit in der TCF- und der ECF-Sequenz

4.7.2.2.3 Absorptionskoeffizient

Innerhalb der ECF-Sequenz wird eine starke Absenkung des Absorptionskoeffizienten erst in der letzten Bleichstufe erreicht (Abbildung 136). Zurückzuführen ist dies vor allem auf die Bildung von Chinonen innerhalb der D-Stufe, die sogar zu einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften führen. Allerdings werden die Chinone in der abschließenden P-Stufe selektiv oxidiert, so dass sogar ein etwas niedrigerer Absorptionskoeffizient als in der TCF-Stufe erreicht wird. Innerhalb der TCF-Sequenz hat die Z-Stufe den größten Einfluss. Da das Ozon alle Doppelbindungen angreift, sinkt der Absorptionskoeffizient hier am stärksten, dabei sind für eine gute Bleichwirkung nur geringe Mengen Ozons notwendig. Die abschließende P-Stufe oxidiert nur noch einzelne Chromophore, der Absorptionskoeffizient bleibt fast konstant. Der Zweck einer P-Stufe nach einer Z-Stufe liegt daher eher in der Oxidation der dort gebildeten Carbonyle, die zu einer schlechten Weißgradstabilität führen. Dass man durch eine

TCF-Sequenz niedrigere Kappazahlen als in einer ECF-Sequenz erreichen kann, liegt zum einen an den in den sauren Bleichstufen stattfindenden Abbaureaktionen und zum anderen an der Bestimmung der Kappazahl. In der Z-Stufe kommt es sowohl durch das Ozon als auch durch die vielen Radikale zu einem sehr starken Abbau des Lignins, gleichzeitig werden durch das Ozon Doppelbindungen oxidiert. In der D-Stufe hingegen wird das Lignin weniger stark abgebaut, außerdem werden Doppelbindungen gebildet, die auch in der nachfolgenden P-Stufe nicht oxidiert werden. Die Kappazahlbestimmung wird mit Permanganat durchgeführt, welches vor allem auf Doppelbindungen anspricht. Aus diesen Gründen wird in der ECF-Sequenz keine so niedrige Kappazahl wie in der TCF-Sequenz erreicht. Man kann daher sagen, dass das Lignin innerhalb einer ECF-Sequenz weniger abgebaut, aber besser gebleicht wird.

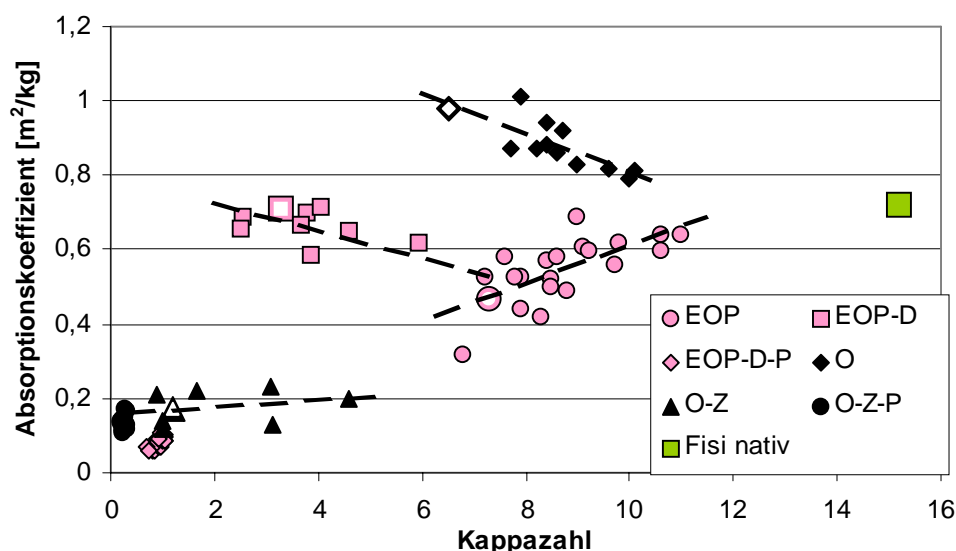


Abbildung 136: Vergleich der Entwicklung des Absorptionskoeffizienten in der TCF- und der ECF-Sequenz

4.7.2.2.4 Streukoeffizient

Für die meisten der durchgeführten Bleichstufen korreliert der Streukoeffizient mit der Reißlänge. So ist der Anstieg des Streukoeffizienten innerhalb der alkalischen Bleichstufen wahrscheinlich auf das Extrahieren von Polyosen zurückzuführen, was zu weniger Faser-Faser-Bindungen führt (Abbildung 137). Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass innerhalb der sauren Bleichstufen der Streukoeffizient konstant bleibt. Der Anstieg des Streukoeffizienten von der O- zur Z-Stufe konnte nicht abschließend geklärt werden.

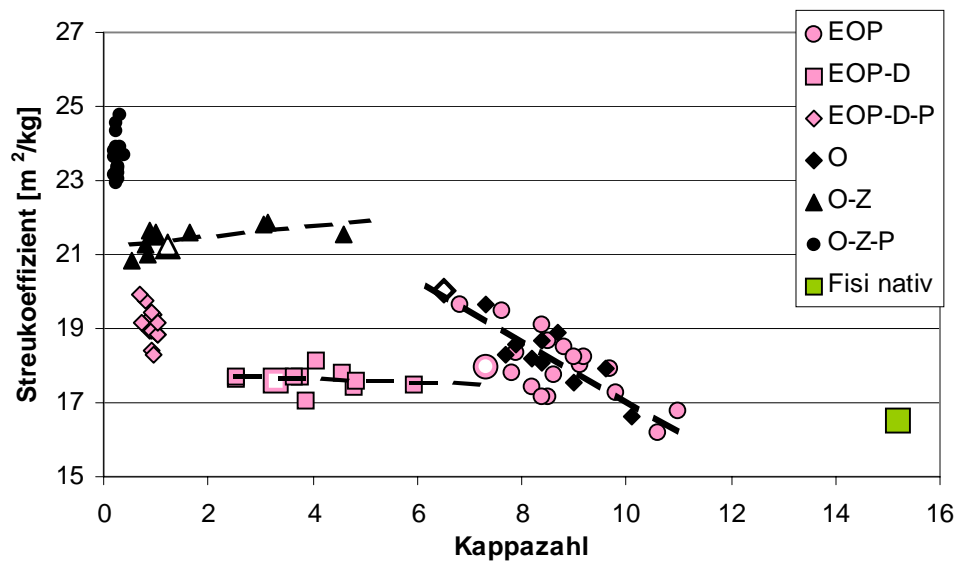


Abbildung 137: Vergleich der Entwicklung des Streukoeffizienten in der TCF- und der ECF-Sequenz.

4.7.2.2.5 Weißgrad

In Abbildung 138 ist die Entwicklung des Weißgrades für die ECF- und die TCF-Sequenz dargestellt. Der Weißgradanstieg der ECF-Sequenz findet, analog der Entwicklung des Absorptionskoeffizienten, erst in der letzten Bleichstufe statt. Im Vergleich dazu verzeichnet die TCF-Sequenz den größten Weißgradgewinn in der Z-Stufe. Der Rückgang des Weißgrades in der D-Stufe ist auf die Bildung von farbigen Komponenten zurückzuführen.

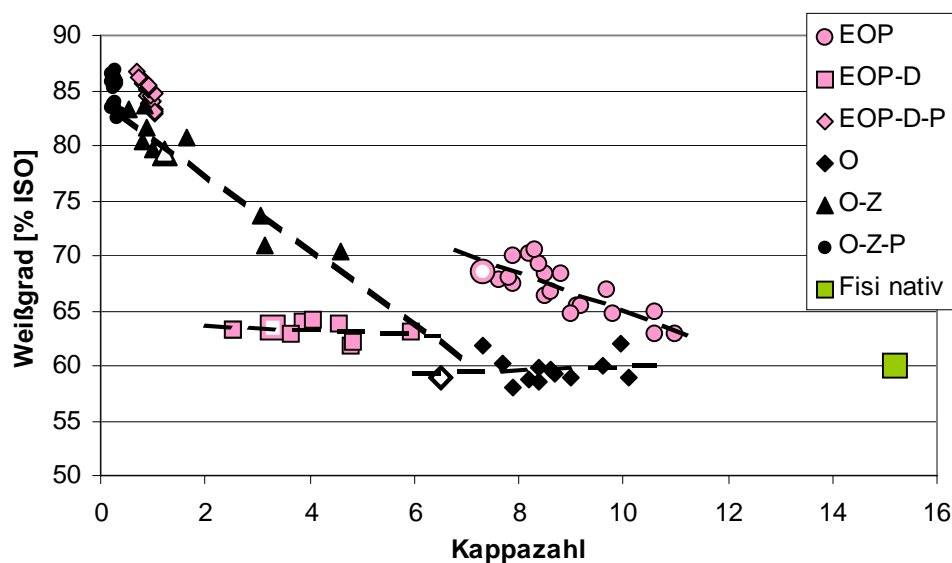


Abbildung 138: Vergleich der Entwicklung des Weißgrades in der TCF- und der ECF-Sequenz

4.7.2.2.6 Opazität

Abbildung 139 zeigt, dass die Opazität in der ECF-Sequenz während der gesamten Bleichstufen fast konstant bleibt, obwohl der Absorptionskoeffizient stark absinkt. In der TCF-Sequenz steigt die Opazität innerhalb der O-Stufe durch die ansteigenden Streu- und Absorptionskoeffizienten im Vergleich zum Ausgangszellstoff an.

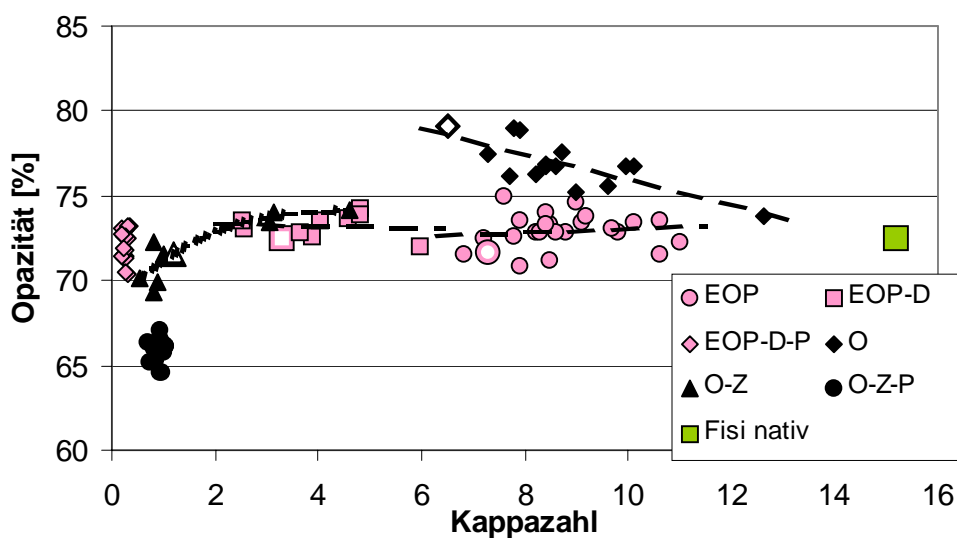


Abbildung 139: Vergleich der Entwicklung der Opazität in der TCF- und der ECF-Sequenz

4.7.2.2.7 Gesamtbetrachtung

Das Ziel der Zellstoffbleiche ist ein möglichst hoher Weißgrad bei möglichst guten anderen optischen und mechanischen Eigenschaften. Vergleicht man die durchgeführten Sequenzen unter diesem Aspekt, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass die ECF-Sequenz einen besseren Zellstoff liefert als die TCF-Sequenz. Durch beide Sequenzen kann der gleiche Endweißgrad erzielt werden, der ECF-Zellstoff hat jedoch eine um 5% höhere Opazität als der TCF-Zellstoff. Auch bei der Reißlänge und der Weiterreißarbeit schneidet der ECF-Zellstoff besser ab. Bei einem Weißgrad von 85% ISO erreicht der ECF-Zellstoff eine Reißlänge, die im Bereich des ungebleichten Zellstoffes liegt, die Weiterreißarbeit kann sogar um ca. 20% angehoben werden. Demgegenüber liegen die Reißlängen des TCF-Zellstoffes um 1000 bis 2000m oder 20-40% niedriger als der ECF-Zellstoff, bei der Weiterreißarbeit sogar um bis zu 60%.

Bezüglich der Fasereigenschaften ist der Unterschied wesentlich geringer. Nur bei der Grenzviskositätszahl kommt es in Folge des starken Abbaus durch das Ozon zu großen Unterschieden. Die Differenz im R_{18} -Wert, die sich in der Ausbeute und den mechanischen Eigenschaften niederschlägt, kann durch eine günstige Wahl der Bleichbedingungen in der letzten Stufe vermieden werden.

Bei der Verhornungsneigung, gemessen nach der DSC-Methode, konnte kein Unterschied zwischen den beiden Sequenzen festgestellt werden. Hier erwiesen sich die sauren Bleichstufen als etwas günstiger als die alkalischen. Bei der Verhornungsneigung, gemessen nach der WRV-Methode, konnte ein Unterschied zwischen beiden Bleichsequenzen erst in der abschließenden P-Stufe festgestellt werden. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in dem höheren Restligningehalt des ECF-Zellstoffes, durch den eine bessere Spacerwirkung erreicht wird.

5 Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Substanzen

5.1.1 Zellstoff

Der zur Bleiche verwendete ungebleichte Fichtensulfitzellstoff wurde von der Firma SCA Mannheim zur Verfügung gestellt. Der Zellstoff wurde der laufenden Fertigung nach Wäsche und Sortierung entnommen und zweimal mit entionisiertem Wasser gewaschen, um enthaltene Chemikalien und Schwermetalle zu entfernen. Anschließend wurde der Zellstoff auf ca. 35% entwässert und bei ca. 4°C gelagert. Der ungebleichte Zellstoff hatte eine Kappazahl von 15,3.

5.1.2 Chemikalien

Sauerstoff	ca. 99%	Linde
Wasserstoffperoxid	30%	Fluka
Natronlauge	0,1N	Grüssing
	Plätzchen	Grüssing
Schwefelsäure	konz.	Fluka
Salzsäure	0,1N	Grüssing
Natriumchlorit	wässr. Lösung, 300g/l	Degussa

5.1.3 Herstellung des Ozons

Das Ozon wurde mit einem Ozongenerator der Firma Argentox aus Sauerstoff hergestellt. Das pro Zeiteinheit entstandene Ozon wurde iodometrisch bestimmt¹⁷⁶.

5.1.4 Herstellung der Chlordioxidlösung

In dem ersten Kolben der Apparatur (Abbildung 140) werden ca. 650 ml entionisiertes Wasser und 175 ml NaClO₂-Lösung vorgelegt. Zu diesem Reaktionsansatz werden

mittels Tropftrichter am Anfang, nach einer Stunde und nach 2 Stunden je 25 ml verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Während dieser Zeit und der sich anschließenden Reaktionszeit von 1 – 1,5 Stunden ist ständig ein schwacher Stickstoffstrom durch die Apparatur zu leiten, um das entstehende ClO_2 -Gas aus dem Reaktionskolben in die beiden nachgeschalteten Kolben zu überführen. In der angegebenen Nachreaktionszeit sollte zum verbesserten Austreiben des ClO_2 -Gases der Reaktionskolben mit warmem Wasser temperiert werden. Nach Beendigung der Reaktion wird die grüngelbe Flüssigkeit aus dem zweiten und dritten Kolben in eine braune Flasche überführt und im Kühlschrank gelagert. Vor jeder Versuchsreihe wird der Gehalt an ClO_2 in der Flasche durch eine iodometrische Titration bestimmt¹⁷⁶.

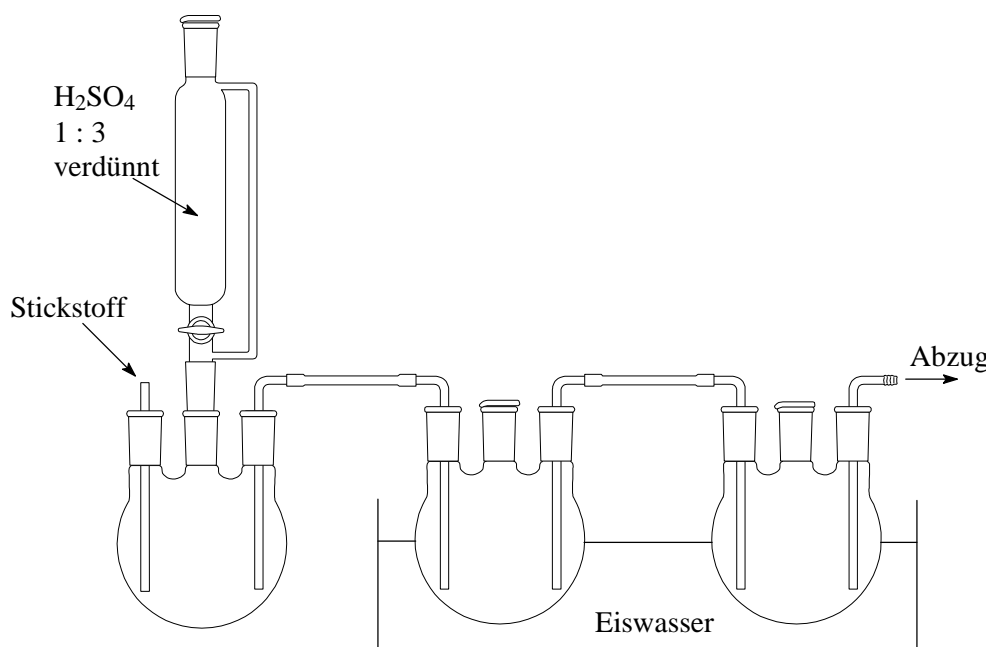


Abbildung 140: Apparatur zur Herstellung der Chlordioxidlösung

5.2 Durchführung der Zellstoffbleiche

5.2.1 O- und EOP-Stufe

Sowohl die O- als auch die EOP-Stufe wurde in einem Druckrührreaktor durchgeführt, der in Abbildung 141 dargestellt ist.

Um eine schnelle Aufheizung der Faserstoffsuspension zu gewährleisten, wird zuerst die Heizflüssigkeit auf die gewünschte Temperatur erhitzt und anschließend eine 50 g

otro entsprechende Menge Zellstoff in den Reaktor gebracht und soviel entionisiertes Wasser eingefüllt, dass die Gesamtwassermenge 950 ml beträgt. Danach wird die Suspension unter Rühren auf die jeweilige Temperatur erhitzt. Die für die Reaktion benötigten Reagenzien (NaOH , H_2O_2) werden mit einem Gesamtvolumen von 50 ml in den Vorratsbehälter gefüllt und die Apparatur mit Sauerstoff gespült. Anschließend werden die Reagenzien mit Überdruck in den Reaktor gefördert, wodurch die Reaktion gestartet wird. Nun wird ein Drittel der Reaktionszeit mit einem Sauerstoffüberdruck von 3bar gerührt, danach die Apparatur entlüftet und die restliche Reaktionsdauer ohne Druck gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Fasersuspension abgelassen und eine Probe zur pH-Bestimmung entnommen. Der Reaktor wird mit Wasser gespült, so dass sich ein Gesamtvolumen der Suspension von 2l einstellt. Die verdünnte Suspension wird 1min desintegriert, über einem Papiermaschinensieb neutral gewaschen, auf eine Stoffdichte von ca. 25% entwässert und zur weiteren Analyse in PE-Beuteln im Kühlschrank aufbewahrt.

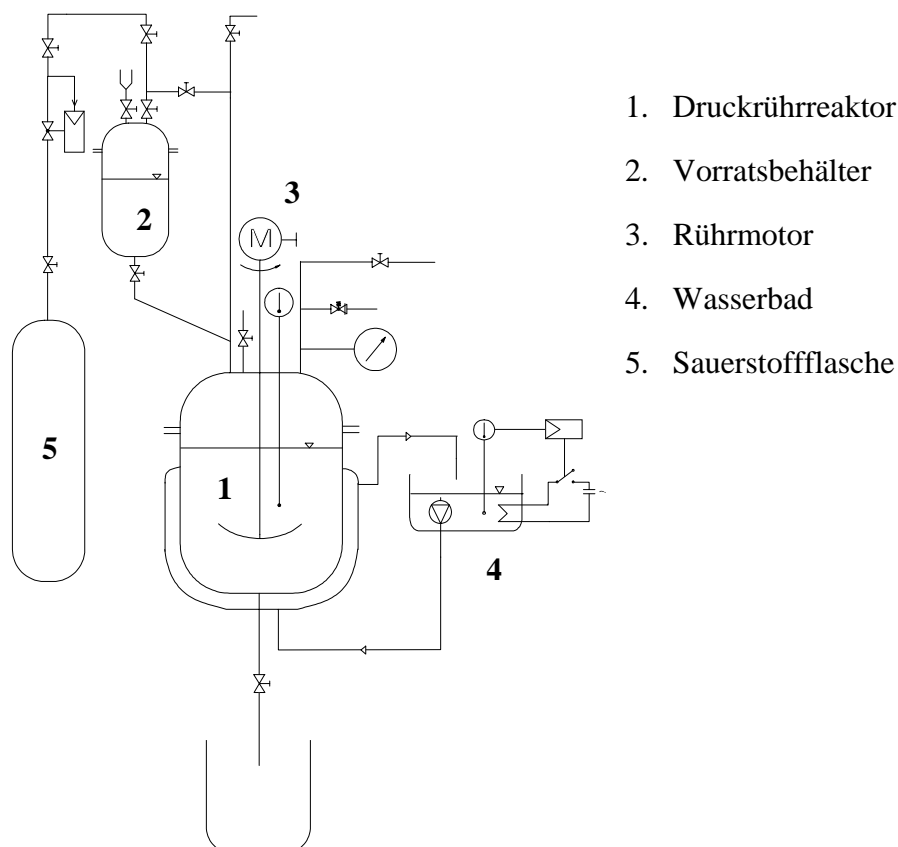


Abbildung 141: Apparatur zur Durchführung der O- und der EOP-Stufe

5.2.2 Z-Stufe

Zur leichteren Einstellung des pH-Wertes wird der Zellstoff (100g otro) auf eine Stoffdichte von 2% verdünnt und mit 10-20% H_2SO_4 der gewünschte pH-Wert eingestellt. Anschließend wird der Zellstoff auf ca. 35% entwässert, zerzupft und in einem Küchenmixer mit abgestumpften Messern zur Vereinzelung der Fasern geflufft, dabei stellt sich ein Trockengehalt von 38-40% ein.

Die zur eigentlichen Reaktion verwendete Apparatur ist in Abbildung 142 dargestellt. Der Zellstoff wird dabei in einem 4l Einhalsrundkolben vorgelegt und Ozon solange eingeleitet, bis die gewünschte Ozonmenge erreicht ist und danach die Reaktion durch Entlüften des Rundkolbens abgebrochen. Die Fasern werden mit entionisiertem Wasser aus dem Kolben gespült, die Suspension auf 2l verdünnt, 1min desintegriert, über einem Papiermaschinensieb neutral gewaschen, auf eine Stoffdichte von ca. 25% entwässert und zur weiteren Analyse in PE-Beuteln im Kühlschrank aufbewahrt.

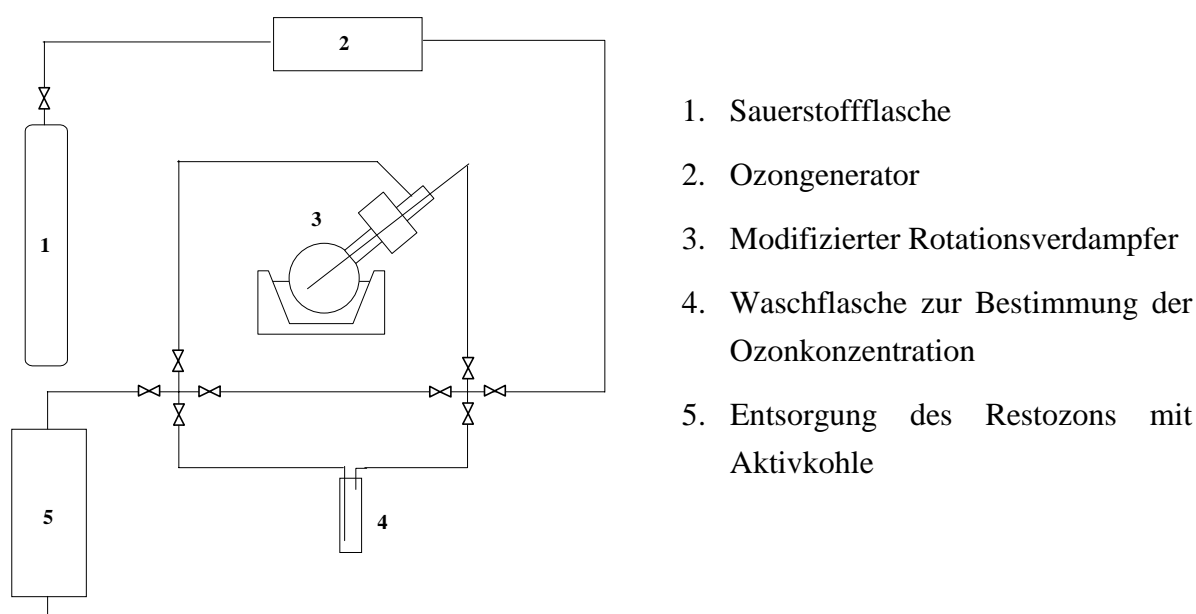


Abbildung 142: Apparatur für die Ozonbleiche

5.2.3 D-Stufe

Eine 100g otro entsprechende Menge Zellstoff wird in einem 3l PE-Beutel vorgelegt. In einem Becherglas wird soviel Wasser vorgelegt, um eine Endstoffdichte von 10% zu

erreichen. Anschließend wird die berechnete Menge an Chlordioxidlösung zugegeben und gegebenenfalls mit 0,1N NaOH oder 0,1N HCl der gewünschte pH-Wert eingestellt. Die Lösung wird zum Zellstoff gegeben, gut durchmischt und der Beutel zugeschweißt, wobei möglichst wenig Luft im Beutel sein sollte. Der Beutel wird nun in das vorgeheizte Wasserbad gelegt und beschwert. Nach der Hälfte der Reaktionszeit wird der Beutel nochmals durchmischt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird eine Probe zur pH-Bestimmung entnommen, die Suspension auf 2l verdünnt, 1min desintegriert, über einem Papiermaschinensieb neutral gewaschen, auf eine Stoffdichte von ca. 25% entwässert und zur weiteren Analyse in PE-Beuteln im Kühlschrank aufbewahrt.

5.2.4 P-Stufe

Eine 100g otro entsprechende Menge Zellstoff wird in einem 3l PE-Beutel vorgelegt. In einem Becherglas wird soviel Wasser vorgelegt, um eine Endstoffdichte von 10% zu erreichen. Anschließend wird die berechnete Menge an NaOH und H_2O_2 zugegeben, die Lösung zum Zellstoff gegeben, gut durchmischt und der Beutel zugeschweißt, wobei möglichst wenig Luft im Beutel sein sollte. Der Beutel wird nun in das vorgeheizte Wasserbad gelegt und beschwert. Nach der Hälfte der Reaktionszeit wird der Beutel nochmals durchmischt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird eine Probe zur pH-Bestimmung entnommen, die Suspension auf 2l verdünnt, 1min desintegriert, über einem Papiermaschinensieb neutral gewaschen, auf eine Stoffdichte von ca. 25% entwässert und zur weiteren Analyse in PE-Beuteln im Kühlschrank aufbewahrt.

5.3 Bestimmung der Fasereigenschaften

5.3.1 Bestimmung der Kappazahl

Die Bestimmung der Kappazahlen der O- und der EOP-Stufe erfolgte nach DIN 54 357¹⁷⁷.

Die Bestimmung der Kappazahlen der Z-, D- und P-Stufen erfolgte nach einer Vorschrift der Lenzing AG. Diese Vorschrift stimmt in der Durchführung mit der DIN-Norm überein, es ergeben sich folgende Abweichungen:

1. Der Zellstoff wird in 400 ml entionisiertem Wasser suspendiert
2. *Menge an Kaliumpermanganat [ml] = K# * Zellstoffmenge [g otro] + 25*
3. Chemikalienfaktor $f = \frac{\text{Vorlage Permanganat [ml]}}{\text{Rücktitration Thiosulfat [ml]}}$
4. Der Chemikalienfaktor wird vor jeder Serie von Kappazahlbestimmungen durchgeführt. Im Unterschied zur normalen Kappazahlbestimmung wird jedoch kein Zellstoff verwendet. Die Permanganatvorlage beträgt 25 ml.
5. Die Kappazahl errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\text{Kappazahl} = \left[\frac{ES - (VB * f)}{G_{\text{otro}}} \right] * 10^{[0,00093 * (50 - (2 * VB * f))]}$$

K# geschätzte Kappazahl

ES Permanganatvorlage [ml]

VB Verbrauch an Thiosulfat [ml]

f Chemikalienfaktor

G_{otro} Gewicht des Zellstoffes

5.3.2 Kolorimetrische Bestimmung der Carboxylgruppen

Zu einer genau bekannten Menge (ca. 0,5 g otro) feuchten Zellstoffs der zu untersuchenden Probe gibt man genau 50 ml einer Boratpuffer-Lösung, die zuvor aus 1,240 g Borsäure und 21 ml 0,1 N Natronlauge mit H₂O_{dest.} in einem 1000-ml-Meßkolben angesetzt wurde. Dann werden der Probe genau 50 ml einer 3 mM wäßr. Methylenblau-Lsg. zudosiert. Eine Stunde lang werden die verschlossenen Erlenmeyerkolben mehrmals geschwenkt. Danach zentrifugiert man einen Teil des Inhalts 30 min bei 5000 U/min in verschlossenen Zentrifugenröhrchen. Vom Überstand im Zentrifugenröhrchen werden genau 5 ml abpipettiert, 10 ml 0,1 N Salzsäure hinzugegeben und in einem 250-ml-Meßkolben mit H₂O_{dest.} bis zum Eichstrich verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung bestimmt man im UV/VIS-Spektrometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 663$ nm. Die durch die sauren Gruppen adsorbierte Menge an Methylenblau errechnet sich aus der Differenz der in der Blindprobe und der im Probenüberstand kolorimetrisch ermittelten Menge an Methylenblau.

Die Menge an sauren Gruppen [mmol/kg] wurde nach folgender Gleichung bestimmt:

$$SG = (E_0 - E \times x) \times 2500 / 72,586 / g ,$$

wobei bedeuten:

SG Gehalt an sauren Gruppen [mmol/kg]

E_0 Extinktion der Blindprobe

E Extinktion des Probenüberstandes

x Feuchtigkeitskorrekturfaktor, $x = [100 + H_2O_{\text{in der Probe}}) \text{ ml}/100 \text{ ml}]$

g Einwaage (otro) [g]

5.3.3 Bestimmung der Alkalilöslichkeit (R_{18})

Die Bestimmung der Alkalilöslichkeit (R_{18}) erfolgte nach dem Zellcheming-Merkblatt IV/39/67¹⁷⁸.

5.3.4 Bestimmung der Grenzviskositätszahl

Die Bestimmung der Grenzviskositätszahl erfolgte nach dem Zellcheming-Merkblatt IV/50/69¹⁷⁹.

5.3.5 Messung des Wasserrückhaltevermögens

Die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens erfolgte in Anlehnung an Zellcheming-Merkblatt IV/33/57¹⁸⁰ nach der abgewandelten Methode von Jayme und Krüger¹⁸¹ (Beschleunigung von 3000g; Dauer: 10 min).

5.3.6 Bestimmung des gebundenen Wassers

Eine etwa 1g otro entsprechende Probe wird in den WRV-Behältern 4min bei 4000 U/min zentrifugiert, um den Trockengehalt auf ca. 40% zu erhöhen. Von dieser Probe werden zweimal ungefähr 15mg auf 0,01 mg genau eingewogen und mit dem Rest der Probe der Trockengehalt bestimmt (Trockenschrank).

Die Messwerterfassung erfolgt automatisch durch das DSC-Gerät in einem Temperaturbereich von -20°C bis +15°C bei einer Heizrate von 1°C/min.

Bestimmung der Schmelzenthalpie:

Die Schmelzenthalpie kann durch ein Auswerteprogramm am DSC-Gerät bestimmt werden. Angegeben wird dabei die Gesamtschmelzenthalpie der Probe als Peakfläche.

$$\Delta H_{peak} = Peakfläche * Einwaage_{feucht} [g]$$

Bestimmung des Anteils an freezing water und non freezing water der Probe:

$$W_f [g/g] = \Delta H_{peak} / (334 * Einwaage_{trocken} [g])$$

$$W_{nf} [g/g] = 1/TG - 1 - W_f$$

Normierung der Probe auf einen Trockengehalt von 40%:

Um die Werte vergleichen zu können, werden alle Trockengehalte auf 40% normiert. Da sich erst bei Trockengehalten von ca. 60% Veränderungen des non freezing water ergeben, wird durch diese Normierung nur der Wert des freezing waters verändert.

ΔH_{peak} : Schmelzenthalpie

W_f : gefrierbares Wasser (freezing water)

W_{nf} : nicht gefrierbares oder gebundenes Wasser (non freezing water)

5.3.7 Trocknungsbedingungen

Der Zellstoff wurde in kleine Stücke zerteilt und im Trockenofen 8 h bei 105 °C getrocknet, danach entnommen und bis zur Weiterverarbeitung in einem Plastikbeutel im Kühlschrank luftdicht aufbewahrt.

5.3.8 Messung der Faserlängenverteilung

Die Faserlängenverteilung wurde in Anlehnung an Tappi Test Method T271 om-98¹⁸²

bei einer Stoffdichte von ca. 0,02 % mit dem Kajaani FS 200 der Firma Kajaani durchgeführt.

5.4 Mahlung der Zellstoffe und Herstellung der Laborblätter

Die Mahlung des Zellstoffs erfolgte nach DIN EN 25264-3¹⁸³ in der Jokro-Mühle.

Zellstoffe zur Herstellung von ungemahlenen Blättern wurden vor der Blattbildung 20 min im Desintegrator aufgeschlagen.

Der Schopper-Riegler-Wert wurde nach Zellcheming-Merkblatt V/7/61¹⁸⁴ gemessen.

Die Herstellung der Laborblätter erfolgte in Anlehnung an DIN 54358¹⁸⁵ mit Leitungswasser.

5.5 Bestimmung der papiertechnischen Eigenschaften

5.5.1 Messung der Rohdichte

Die Rohdichte der Laborblätter wurde nach DIN 53 105 Teil 1¹⁸⁶ bestimmt.

5.5.2 Messung der mechanischen Eigenschaften

Die Bruchkraft und die daraus errechnete Reißlänge wurde nach DIN 53 112 Teil 1¹⁸⁷ bestimmt.

Die Messung der Weiterreißarbeit nach Brecht-Imset wurde nach DIN 53115¹⁸⁸ durchgeführt.

5.5.3 Messung der optischen Eigenschaften

Der Weißgrad wurde nach Tappi Test Method T 452 om-92¹⁸⁹ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 457$ nm bestimmt.

Die Opazität wurde nach DIN 53146¹⁹⁰ bestimmt

Der Streu- und Absorptionskoeffizient wurde nach DIN 54 500¹⁹¹ bestimmt.

Als Weißstandard diente bei allen Bestimmungen Bariumsulfat¹⁹².

6 Zusammenfassung

Die Bleichtechnologie hat in den letzten Jahren durch die Umstellung auf elementarchlorfrei und totalchlorfrei gebleichte Zellstoffe viele Veränderungen erfahren. Diese Zellstoffe besitzen andere Fasereigenschaften als mit elementarem Chlor gebleichte Zellstoffe. Ein Ziel dieser Arbeit war es, durch systematische Untersuchungen verschiedener Bleichstufen die Veränderungen der Fasereigenschaften durch die Bleiche und der Eigenschaften der aus diesen Fasern hergestellten Blätter zu erfassen.

Der mit Abstand größte Teil der in Deutschland eingesetzten Zellstoffe hat aus verschiedenen Gründen bei seiner endgültigen Verarbeitung mindestens einen Trocknungs-Wiederbefeuchtungs-Zyklus durchlaufen. Durch diese Trocknung erleiden die Zellstoffe eine irreversible Schädigung, die als Verhornung bezeichnet wird. Das zweite Ziel dieser Arbeit war es, Informationen darüber zu erhalten, wie sich die einzelnen Bleichstufen oder die gesamten Bleichsequenzen auf die Verhornung auswirken.

Zu diesem Zweck wurde eine elementarchlorfreie Bleichsequenz mit den Bleichstufen Sauerstoff-, Ozon- und Wasserstoffperoxid-Stufe und eine totalchlorfreie Bleichsequenz mit den Bleichstufen wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoff-Stufe, Chlordioxid- und Wasserstoffperoxid-Stufe durchgeführt.

Ein Vergleich der Sequenzen macht dabei deutlich, dass sich die größten Unterschiede in den Fasereigenschaften in der jeweils zweiten Bleichstufe (Ozon-Stufe bzw. Chlordioxid-Stufe) ergeben.

Innerhalb der Sauerstoff- und der peroxidverstärkten Sauerstoff-Stufe ergeben sich bei gleicher Delignifizierung bezüglich der Faser- und der Blatteigenschaften kaum Unterschiede. Die Bleichbedingungen, die gewählt werden müssen, um einen bestimmten Restligningehalt zu erreichen, sind jedoch sehr verschieden. Insgesamt kann in der peroxidverstärkten Sauerstoff-Stufe durch den Einsatz des Wasserstoffperoxids bei milderer Bedingungen ein niedrigerer Restligningehalt und ein höherer Weißgrad erzielt werden.

Die größten Unterschiede bei den beiden Bleichsequenzen ergeben sich zwischen der Ozon- und der Chlordioxid-Stufe. Während in der Ozon-Stufe die Grenzviskositätszahl der Cellulose um bis zu 50% sinkt und der Weißgrad um 20 Punkte ansteigt, findet in

der Chlordioxid-Stufe praktisch kein Abbau der Cellulose statt und der Weißgrad sinkt um ca. 2 Punkte. Große Unterschiede liegen auch in bestimmten dynamischen Festigkeiten (z.B. Weiterreißarbeit) mit fortschreitender Bleiche vor. Durch eine günstige Wahl der Bleichparameter können aber in beiden Bleichstufen sehr gute Werte erzielt werden, die über dem des ungebleichten Zellstoffes liegen. Trotz des starken Celluloseabbaus in der Ozon-Stufe bleibt die Reißlänge konstant, in der Chlordioxid-Stufe steigt sie sogar mit steigender Delignifizierung leicht an. Dies wird auf Veränderungen der Fasermorphologie zurückgeführt.

Für beide Wasserstoffperoxid-Stufen gilt, dass der Einfluss der Bleichbedingungen auf die Primäreigenschaften der Fasern nicht sehr groß ist. Es werden gute Bleichergebnisse schon bei milden Bleichbedingungen erreicht, die Faser wird aber auch durch sehr scharfe Bedingungen nur wenig geschädigt.

Insgesamt kann man sagen, dass elementarchlorfrei gebleichte Zellstoffe ein wesentlich besseres Eigenschaftsprofil aufweisen als totalchlorfrei gebleichte Zellstoffe. Bei beiden Sequenzen konnte derselbe Endweißgrad erreicht werden, der elementarchlorfrei gebleichte Zellstoff weist jedoch trotz eines höheren Restligningehalt einen niedrigeren optischen Absorptionskoeffizienten auf, was darauf hindeutet, dass das Lignin innerhalb dieser Sequenz besser gebleicht wird und deshalb weniger aus der Faser entfernt werden muss. Die elementarchlorfrei gebleichten Zellstoffe weisen eine um 20-40% höhere Reißlänge und eine um bis zu 60% höhere Weiterreißarbeit auf als totalchlorfrei gebleichte Zellstoffe.

Die Verhornungsneigung der Zellstoffe wurde über das Wasserrückhaltevermögen und durch DSC-Messungen bestimmt. Dabei wurden DSC-Messungen erstmals zur Bestimmung der Verhornungsneigung eingesetzt.

Es zeigte sich, dass die Verhornungsneigung, gemessen durch das Wasserrückhaltevermögen, in erster Linie vom Restligningehalt abhängig ist. Mit sinkendem Ligningehalt steigt die Verhornungsneigung unabhängig von der Art der Bleichstufe an, da sich durch die fehlende Spacerwirkung bei der Trocknung vermehrt H-Brücken bilden, die bei der Wiederbefeuchtung nicht mehr aufgebrochen werden können.

Durch die abschließende Wasserstoffperoxid-Stufe konnte bei beiden Sequenzen eine Verringerung der Verhornungsneigung erreicht werden. Das Lignin in den endgebleichten Fasern ist sehr stark geladen, wodurch beim Wiederbefeuchten der

osmotische Druck ansteigt und die Fasern wieder stärker quellen.

Auf Grund des höheren Restligningehaltes weisen die elementarchlorfrei gebleichten Zellstoffe eine geringere Verhornungsneigung auf als totalchlorfrei gebleichte. Bei geeigneter Wahl der Bleichparameter kann sogar fast das Ausgangsniveau erreicht werden.

Auch bei der Bestimmung der Verhornungsneigung durch DSC-Messungen (Abnahme des Gehaltes an gebundenem Wasser) konnte kein Unterschied zwischen den beiden Sequenzen festgestellt werden. Ein Einfluss der Primäreigenschaften auf die Abnahme des gebundenen Wassers konnte nicht festgestellt werden. Sie ist vorwiegend vom Wert der initialfeuchten Proben abhängig.

Dass kein Zusammenhang zwischen dem Wasserrückhaltevermögen und dem gebundenen Wasser gefunden wurde, ist ein Hinweis darauf, dass die für die statischen mechanischen Eigenschaften von Papier maßgebliche Faserflexibilität vorwiegend vom Porenvolumen und nicht von der Quellung der amorphen Bereiche abhängt. Ein möglicher Weichmachereffekt der amorphen Bereiche kann hier nicht festgestellt werden.

Insgesamt ergibt sich aus den Untersuchungen, dass bei den gewählten, auch in der Praxis häufig angewendeten Bleichsequenzen ohne Chlorverbindungen auch durch eine optimale Wahl der Verfahrensparameter kein vergleichbar gutes Eigenschaftsprofil erreicht werden kann wie bei einer Bleiche unter Einschluss von Chlorverbindungen.

7 Literatur

- ¹ Jayme, G.: Neue Beiträge zur Theorie der Entstehung der Blattfestigkeit. Das Papier **15** (1961) Nr.10a, 581-600
- ² Paavilainen, L.: Influence of fibre morphology and processing on the paper making potential of softwood sulphate pulp fibres. Tappi pulping conference (1994), 857-867
- ³ Blackwell, J.; Marchessault. In: Cellulose and cellulose derivatives. Hrsg.: N.M. Bikales und L. Segal. Teil IV. New York: Interscience 1971, 1
- ⁴ Blackwell, J.; Kolpak, F.J.; Gardner, K.H.: Structures of native and regenerated celluloses. In: Cellulose chemistry and technology. Hrsg.: J.G. Arthur (ACS-Symp. Series; No 48). Washington: Amer. Chem. Soc. (1977), 42
- ⁵ Meyer, K.H.; Mark, H.F.: Z. phys. Chem. B **2** (1929), 115
Meyer, K.H.; Misch, L.: Ber. **70** (1937), B 266
Meyer, K.H.; Misch, L.: Helv. Chim. Acta **20** (1937), 232
- ⁶ Gardner, K.H.; Blackwell, J.: Biopolymers **13**(1974), 1975
- ⁷ O'Sullivan, A.C.: Cellulose: The structure slowly unravels. Cellulose **4**(1997), 173-207
- ⁸ Hearle, J.W.S. In: Fibre structure. Hrsg. Hearle, J.W.S. und Peters, R.H. London: Butterworth 1963, 209
- ⁹ Frey-Wyssling, A.; Mühlethaler, K.: Die Elementarfibrillen der Cellulose. Makromol. Chem. **62**(1963), 25-30
- ¹⁰ Haase, J.; Hosemann, R.; Renwanz, B.: Parakristalline Gitterstörungen in Kettenrichtung von Cellulose I und II. Kolloid-Z. u. Z. Polymere **251** (1973), 871-875
- ¹¹ Dissertation Fengel, D.; TH-Darmstadt 1962
- ¹² Timell, T. E.: Wood Hemicelluloses: Part I. Advan. Carbohydrate Chem. **19** (1964), 247-302
- ¹³ Fengel, D.: Isolierung, Charakterisierung und Struktur von Polyosen. Das Papier **37** (1983), Nr.12, 567-573
- ¹⁴ Timell, T. E.: Wood Hemicelluloses: Part II. Advan. Carbohydrate Chem. **19** (1964),

409-483

- ¹⁵ Fengel, D.; Wegner, G.: Wood, Walter de Gruyter, Berlin New York 1984
- ¹⁶ Iversen, T.; Lindgren, O.: Verhalten von Hemicellulosen beim sauren und alkalischen Aufschluß. *Das Papier* **37** (1983) Nr.12, 573-581
- ¹⁷ Annergren, G.E.; Rydholm, A.: On the behavior of the hemicelluloses during sulfite pulping. *Svensk Papperstidn.* **62** (1959) Nr.20, 737-746
- ¹⁸ Meier, H.: On the behaviour of wood hemicelluloses under different pulping conditions. *Svensk Papperstidn* **62** (1962) Nr.16, 589-594
- ¹⁹ Sjöström, E.: Wood Chemistry, Fundamentals and Applications. Academic Press, New York, 1981
- ²⁰ Freudenberg, K.; Neish, A.C.: Constitution and biosynthesis of lignin. Berlin: Springer 1986
- ²¹ Sarkanen, K.V.; Ludwig, C.H. (Hrsg.): Lignins. Wiley, New York, 1971
- ²² Brauns, F.E.; Brauns, D.A.: The chemistry of lignin. Academic Press, New York, 1960
- ²³ Freudenberg, K.; Schlütter, H.: *Chem. Ber.* **88** (1955), 617
- ²⁴ Fengel, D.; Wegener, G.: Wood. De Gruyter, Berlin, 1984, 137
- ²⁵ Fengel, D.; Wegener, G.: Wood. De Gruyter, Berlin, 1984
- ²⁶ Dissertation Hunger, G.; TH-Darmstadt 1959
- ²⁷ Fengel, D.; Wegener, G.: Wood. De Gruyter, Berlin, 1984, 13-17
- ²⁸ Goring, D. A. I.; Kerr, A. J.: The ultrastructural arrangement of the wood cell wall. *Cell. Chem. Technol.* **9** (1975), 563-573
- ²⁹ Fengel, D.: Ideas on the ultrastructural organisation of the cell wall components. *J. Polymer Sci. Part C* **36** (1971), 383-392
- ³⁰ Fengel, D.; Wegner, G.: Polyosen und Lignin-Polysaccharid-Komplexe aus Holz. In: Polysaccharide. Hrsg.: W. Burchard, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1985, 43-53
- ³¹ L. Salmen; Olsson, A.-M.: Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure-property relationship. *J. Pulp Paper Sci.* **24** (1998) Nr.3, 99-103
- ³² Stone J. E., Scallan A. M.: A structural model for the cell wall of waterswollen wood

-
- pulp fibers based on their accessibility to macromolecules. *Cell. Chem. Technol.* **2** (1968), 343
- ³³ Stone J. E., Scallan A. M.: A study of cell wall structure by nitrogen adsorption. *Pulp Paper Mag. Can.* **66** (1965) Nr.8, T407-T414
- ³⁴ Jayme, G.; von Köppen, A.: Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen. *Das Papier* **4** (1950) Nr.19/20, 373-378
- ³⁵ Buchert, J.; Kantelinen, A.; Suurnäkki, A.; Viikari, J.; Janson, J.: Evaluation of the effects of hemicellulases on the bleachability of sulphite pulps. *Holzforschung* **49** (1995) Nr.5, 439-444
- ³⁶ Cottrall, L.G.: The influence of hemicelluloses in wood pulp fibers on their papermaking properties. *Tappi Journal* **33** (1950) Nr.9, 471-480
- ³⁷ Spiegelberg, H.L.: The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibers. *Tappi Journal* **49** (1966) Nr.9, 388-39
- ³⁸ Luce, J.E.: Radial distribution of properties through the cell wall. *Pulp Paper Canada* **65** (1964) Nr.10, T419-T423
- ³⁹ Jayme, G.: Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. *Wochenbl. f. Papierf.* **75** (1944) Nr. 6, 187-194
- ⁴⁰ Howard, R. C.: The effects of recycling on paper quality. *Paper Technology* **32** (1991) Nr. 4, 20-25
- ⁴¹ Bayer, R.: Einfluß des mehrfachen Recyclings auf ausgewählte Eigenschaften von TMP und CTMP. *Allg. Papier-Rundschau* **120** (1996) Nr.27, 739-746
- ⁴² Howard, R. C.; Bichard, W. J.: The basic effects of recycling on pulp properties. *J. Pulp Paper Sci.* **18** (1992) Nr.4, J151-J159
- ⁴³ Bovin, A.; Hartler, N.; Teder, A.: Changes in pulp quality due to repeated papermaking. *Paper Technol.* **14** (1973) Nr. 10, 261-264
- ⁴⁴ Carlsson, G.; Lindström, T.: Hornification of cellulose fibres during wet pressing. *Svensk Papperstidn.* **87** (1984) Nr. 15, R119-R125
- ⁴⁵ Urquhart, A. R.: The mechanism of the adsorption of water by cotton. *J. Textile Inst.* **20** (1929), T125-T132
- ⁴⁶ Jayme, G.; Hunger, G.: Die Faser-zu-Faser-Bindung des Papierblattgefüges im

elektronenoptischen Bild. Das Papier **11** (1957) Nr. 7/8, 140-145

- ⁴⁷ Young, R. A.: Comparison of the properties of chemical cellulose pulps. *Cellulose* **1** (1994), 107-130
- ⁴⁸ Thode, E. F.; Chase, A. J.; Hu, Y.: Dye adsorption on wood pulp. IV. Note on effect of drying of pulp on specific dye adsorption. *Tappi Journal* **38** (1955) Nr.2, 88-89
- ⁴⁹ Thode, E. F.; Chase, A. J.; Majmudar, S. S.; McKinnon, D. R.: Dye adsorption on wood pulp. III. Effect of pulp processing on specific adsorption. *Tappi Journal* **36** (1953) Nr.11, 498-504
- ⁵⁰ Stone, J. E.; Scallan, A. M.: Influence of drying on the pore structures of the cell wall. In: Bolam, F.: (Hrsg.): Consolidation of the Paper Web. London: B.P. & B.M.A., (1966), 145-174
- ⁵¹ Stone, J. E.; Scallan, A. M.: The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. Part III. A comparison between the sulphite and kraft processes. *Pulp Paper Mag. Can.* **69** (1968) Nr.6, T288-T293
- ⁵² Stone, J. E.; Scallan, A. M.: A structural model for the cell wall of water-swollen wood pulp fibres based on their accessibility to macromolecules. *Cell. Chem. Technol.* **2** (1968), 343-358
- ⁵³ Stone, J. E.; Scallan, A. M.; Abrahamson, B.: Influence of beating on cell wall swelling and internal fibrillation. *Svensk Papperstidn.* **71** (1968) Nr. 19, 687-694
- ⁵⁴ Laivins, G. V.; Scallan, A. M.: The mechanism of hornification of wood pulps. In: Baker, C. F.: (Hrsg.): Products of Papermaking. Tenth Fundamental Research Symposium. Oxford: Pira International, 1993, 1235-1260.
- ⁵⁵ Newman, R. H.; Hemmingson, J. A.: Cellulose cocrystallization in hornification of kraft pulp. In: 9th Inter. Symp. of Wood and Pulp Chem. Montréal 1997, O1-1 - O1-4
- ⁵⁶ Akim, E. L.: Manufacture and chemical treatment of dissolving pulps. Changes in cellulose structure. *Tappi Journal* **61** (1978) Nr.9, 111-114
- ⁵⁷ Nazhad, M. M.; Paszner, L.: Hornification during recycling. In: Progress in Paper Physics- A Seminar, Stockholm 1996, 47-50
- ⁵⁸ Marton, R.; Brown, A.; Granzow, S.; Koeppicus, R.; Tomlinson, S.: Recycling and fiber structure. *Prog. Paper Recycl.* **2** (1993) Nr. 2, 58-70

-
- ⁵⁹ Heyn, A. N. J.: Crystalline state of cellulose in fresh and dried mature cotton fibre from unopened bolls as studied by x-ray diffraction. *J. Poly. Sci. Part A* **3** (1965), 1251-1265
- ⁶⁰ Bouchard, J.; Douek, M.: The effects of recycling on the properties of pulps. *J. Pulp Paper Sci.* **20** (1994) Nr. 5, J131-J136
- ⁶¹ Morosoff, N.: Never dried cotton fibres III. Crystallinity and crystallite size. *J. Appl. Polym. Sci.* **18** (1974), 1837-1854
- ⁶² Swanson, J. W.; Cordingly, S.: Surface chemical studies on pitch. II. The mechanism of the loss of absorbency and development of self-sizing in papers made from wood pulps. *Tappi Journal* **42** (1959) Nr.10, 812-819
- ⁶³ Sinclair, G. D.; Evans, R. S.; Sallans, H. R.: New methods for sizing fibrous products. *Pulp Paper Mag. Can.* **62** (1961) Nr.1, T23-T27
- ⁶⁴ Gray, V. R.: The wettability of wood. *Forest Prod. J.* **12** (1962) Nr.9, 452-461
- ⁶⁵ Hancock, W. V.: Effect of heat treatment on the surface of douglas-fir veneer. *Forest Prod. J.* **13** (1963) Nr.2, 81-88
- ⁶⁶ Back, E. L.; Salmén, N. L.: The influence of water on the glass transition temperature of cellulose. *Trans. Symp. Oxford, London, 1977, Session 6, Nr.6-1 - 6-5*
- ⁶⁷ Nissan, A. H.: Water effects on Young`s modulus of H-bonded solids. Discussion, *Trans. Symp. Oxford, London, 1977, Session 6, Nr. 2-1 - 2-14*
- ⁶⁸ Giertz, H. W.: Effect on pulping processes on fibre properties and paper structure. In: *Formation and structure of paper, Vol. 2. London, 1962. British Paper and Board Makers Association, 597-620*
- ⁶⁹ Hillis, W. E.: High temperature and chemical effects on wood stability. Part 1: General considerations. *Wood Sci. Technol. Part 1*, **18** (1984), 281-293
- ⁷⁰ Meller, A.: The cold alkaline purification of wood cellulose. II. The influence of surface properties on resistant pentosans. *Paper Trade J.* **125** (1947) Nr.11, 57-60
- ⁷¹ Schmiedeknecht, H.; Bartsch, D.: Der Einfluß der Zellstofftrocknung auf den Viskoseprozeß. Teil I. Untersuchungen zur Alkalisierung. *Faserforsch. Textiltechn.* **17** (1966) Nr.3, 95-100
- ⁷² Ingram, P.; Woods, D. K.; Peterlin, A.; Williams, J. L.: Never-dried cotton fibers. Part I. Morphologie and Transport Properties. *Text. Res. J.* **44** (1974) Nr. 2, 96-106

-
- ⁷³ Eastwood, F. G.; Clarke, B.: Handsheet and pilot machine recycling degradation mechanism. Trans. Symp. Oxford, 1977, Session 8, Nr. 3-1, 3-9
- ⁷⁴ Spiegelberg, H.: The effect of hemicelluloses on the mechanical properties of individual pulp fibers. Tappi Journal **49** (1966) Nr.9, 388-396
- ⁷⁵ Oksanen, T.; Buchert, J.; Viikari, L.: The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps. Holzforschung **51** (1997) Nr. 4, 355-360
- ⁷⁶ Back, E. L.: Thermal Auto-Crosslinking in Cellulose Material. Pulp Paper Mag. Can. **68** (1967) Nr. 4, T165-T171
- ⁷⁷ Maloney, T.C.; Li, T.-Q.; Weise, U.; Paulapuro, H.: Intra- and inter-fibre pore closure in wet pressing. Appita **50** (1997) Nr.4, 301-306
- ⁷⁸ Goring, D. A. I.: The effect of cellulose on the structure of water: view I. Trans. Symp. Oxford, London 1977, Session 1, Nr.4-1, 4-10
- ⁷⁹ Henry, F.; Brandt, A.-Ch.; Noe, P.: Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser und Cellulose in gemahlenen Zellstoffen durch Mikrowellenspektroskopie. Teil I. Das Papier **42** (1988) Nr. 9, 499-510
- ⁸⁰ Östberg, G.; Salmèn, L.: Effects of fibrillation of wood fibers on their interaction with water. Nordic Pulp Paper Res. J. **6** (1991) Nr. 1, 23-26, 46
- ⁸¹ Brandt, A.-Ch.; Henry, F.: Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser und Cellulose in gealterten Zellstoffen durch Mikrowellenspektroskopie. Teil II. Das Papier **43** (1989) Nr. 7, 308-317
- ⁸² Milichovsky, M.: A new concept of chemistry refining processes. Tappi Journal **73** (1990) Nr.10, 221-232
- ⁸³ Frank, H.S.; Wen, W.-Y.: Ion solvent interaction. Structural aspects of ion solvent interaction in aqueous solutions: suggested picture of water structure. Discussions of Faraday Society **24** (1957), 133-140
- ⁸⁴ Nèmethy, G.; Scheraga, H.: The structure of water and hydrophobic bonding in proteins. III. The thermodynamic properties of hydrophobic bonds in proteins. J. Phys. Chem. **66** (1962), 1773-1789
- ⁸⁵ Goring, D.A.I.: The structure of water in relation to the properties of wood constituents. Pulp Paper Mag. Can. **67** (1966) Nr.12, T519-T524

-
- ⁸⁶ Dissertation Thi, P.C.L.; TH-Darmstadt 1986
- ⁸⁷ Nelson, R. A.: The determination of moisture transitions in cellulosic materials using differential scanning calorimetry. *J. Applied Polymer Sci.* **21** (1977), 645-654
- ⁸⁸ Froix, M.F.; Nelson, R.: The interaction of water with cellulose from NMR relaxation time. *Macromolecules* **8** (1975), Nr.6, 726-730
- ⁸⁹ Weise, U.; Maloney, T.; Paulapuro, H.: Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibers. *Cellulose* **3** (1996) Nr.3, 189-202
- ⁹⁰ Magne, F.C.; Skau, E.L.: Nonfreezing water and non freezing benzene capacities of cottons and modified cottons. *Textile Res. J.* **22** (1952), 748-756
- ⁹¹ Krause, Th.; Thi, P.C.L.: Faserstruktur, Wasserbindung, Trocknung. *Das Papier* **39** (1985) Nr.10A, V24-V32
- ⁹² Boesen, C.E.: Bound water. *Cell. Chem. Technol.* **4** (1970), 149-164
- ⁹³ Carles, J.E.; Scallan, A.M.: The determination of the amount of bound water within cellulosic gels by NMR spectroscopy. *J. Appl. Polymer Sci.* **17** (1973), 1855-1865
- ⁹⁴ Nakamura, T.; Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T.: Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. *Textile Res. J.* **51** (1981) Nr.9, 607-613
- ⁹⁵ Seth, R. S.; Page, D. H.: The problem of using Page`s equation to determine loss in shear strength of fiber-fiber bonds upon pulp drying. *Tappi Journal* **79** (1996) Nr. 9, 206-210
- ⁹⁶ Jayme, G.; Büttel H.: Über die Bestimmung und Bedeutung des Wasserrückhaltevermögens (des WRV-Wertes) verschiedener gebleichter und ungebleichter Zellstoffe. *Wochenblatt f. Papierfabrikation* **96** (1968) Nr. 6, 180-187
- ⁹⁷ Stone, J.E.; Scallan, A.M.: The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II. Swelling in water and the fiber saturation point. *Tappi Journal* **50** (1967) Nr. 10, 496-501
- ⁹⁸ Hernadi, A.: Accessibility and specific surface of cellulose measured by water vapour sorption. *Cell. Chem. Technol.* **18** (1984) Nr. 2, 115-124
- ⁹⁹ Brederbeck, K. ; Blüher, A. ; Hoffmann-Frey, A.: Die Bestimmung der Porenstruktur von Cellulosefasern durch Ausschlußmessung. *Das Papier* **44** (1990) Nr. 12, 648-656
- ¹⁰⁰ Bendzalova, M.; Pekarovicova, A.; Kokta, B.V.; Chen, R.: Accessibility of swollen

cellulose fibres Cell. Chem. Technol. **30** (1996) Nr.1-2, 19-32

- ¹⁰¹ Porter, B.L.; Rollins, M.L.: Changes in porosity of treated lint cotton fibres. I. Purification and swelling treatments. J. Appl. Polymer Sci. **16** (1972), 217-236
- ¹⁰² Stone, J.E.; The porous structure of wood and fibres. Pulp Paper Mag. Can. **65** (1964) Nr.1, T3-T12
- ¹⁰³ Stone, J.E.; Treiber, E.; Abrahamson, B.: Accessibility of regenerated cellulose to solute molecules of a molecular weight of 180 to $2 \cdot 10^6$. Tappi Journal **52** (1969) Nr.1, 108-110
- ¹⁰⁴ Dissertation Berthold, J.; Swedish Pulp Paper Research Institut, Stockholm, 1996
- ¹⁰⁵ Li, T.Q.; Hendriksson, U.; Ödberg, L.: Determination of pore size in wood cellulose fibres by ^2H and ^1H NMR. Nordic Pulp Paper Res. J. **8** (1993) Nr.3, 326-330
- ¹⁰⁶ Häggkvist, M.; Li, T.-Q.; Ödberg, L.: Effects of drying and pressing on the pore structure in the cellulose fibre wall studied by ^1H and ^2H NMR relaxtion. Cellulose **5** (1998) Nr.1, 33-49
- ¹⁰⁷ Maloney, T. C.; Paulapuro, H.; Stenius, P.: Hydration and swelling of pulp fibres measured with differential scanning calorimetry. Nordic Pulp Paper Res. J. **13** (1998) Nr.1, 3136
- ¹⁰⁸ Henry, F.; Brandt, A.-Ch.; Noe, P.: Untersuchungen der Wechselwirkung von Wasser und Cellulose in gemahlenen Zellstoffen durch Mikrowellenspektroskopie. Teil 1. Das Papier **42** (1988) Nr.9, 499-510
- ¹⁰⁹ Henry, F.; Brandt, A.-Ch.; Noe, P.: Untersuchungen der Wechselwirkung von Wasser und Cellulose in gealterten Zellstoffen durch Mikrowellenspektroskopie Teil. 2. Das Papier **43** (1989) Nr.7, 308-317
- ¹¹⁰ Nelson., R.; Oliver, D.W.: Study of cellulose structure and its relation to reactivity. J. Polymer Sci. Part C **36** (1971), 305-320
- ¹¹¹ Steadman, R.: The effect of wet fibre flexibility on sheet apparent density. Nr., 311-337
- ¹¹² Tam Doo, P.A.; Kerekes, R.J.: A method to measure wet fiber flexibility. Tappi Journal **64** (1981) Nr.3, 113-116
- ¹¹³ Das, S.; Cresson, T.; Couture, R.: New pulp characterisation from drainage, fiber flexibility and RBA. CPPA A (1999), 345-347

-
- ¹¹⁴ Scallan, A.M.; Carles, J.E.: The correlation of the water retention value with the fibre saturation point. *Svensk Papperstidn.* **17** (1972) Nr.9, 699-703
- ¹¹⁵ Dissertation Elstner, H.; TH-Darmstadt, 1992
- ¹¹⁶ Weise, U.; Paulapuro, H.: Der Zusammenhang zwischen Faserschrumpfung und Verhornung. *Das Papier* **51** (1996) Nr.6, 328-333
- ¹¹⁷ Gierer, J.; Imsgard, F.: The reactions of lignin with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. *Svensk Papperstidn.* **80** (1977), 510-518
- ¹¹⁸ Eriksson, T.; Gierer, J.: Studies on the ozonation of structural elements in residual kraft lignins. *J. Wood Chem. Technol.* **5** (1985) Nr.1, 53-58
- ¹¹⁹ Gierer, J.: Formation and involvement of superoxide and hydroxyl radicals in TCF-bleaching processes: a review. *Holzforschung* **51** (1997) Nr.1, 34-46
- ¹²⁰ Gierer, J.: The chemistry of delignification. A general concept. Part II. *Holzforschung* **36** (1982) Nr.2, 55-64
- ¹²¹ Gratzl, J.S.: Die chemischen Grundlagen der Zellstoffbleiche mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon – ein kurzer Überblick. *Das Papier* **47** (1992) Nr. 10A, V1-V8
- ¹²² Samuelson, O.: Abbau von Cellulose bei verschiedenen Bleichmethoden. *Das Papier* **24** (1970) Nr.10A, 671-678
- ¹²³ Briois, L.; Cogo, E.; Molinier, J.; Coste, C.: Dégénération à l'oxygène. Mise au point bibliographique. *ATIP* **51** (1997) Nr.1, 38-56
- ¹²⁴ Yasumoto, M.; Matsumoto, Y.; Ishizu, A.: The role of peroxide species in the carbohydrate degradation during oxygen bleaching. 1. Factors influencing the reaction selectivity between carbohydrate and lignin model compounds. *J. Wood Chem. Technol.* **16** (1996) Nr.1, 95-107
- ¹²⁵ Gratzl, J.S.: Abbaureaktionen von Kohlenhydraten und Lignin durch chlorfreie Bleiche – Mechanismen sowie Möglichkeiten der Stabilisierung. *Das Papier* **41** (1987) Nr.3, 120-130
- ¹²⁶ Chirat, C.; Lachenal, D.: Effects of hydroxyl radicals on cellulose and pulp and their occurrence during ozone bleaching. *Holzforschung* **51** (1997) Nr.2, 147-154
- ¹²⁷ Magara, K.; Ikeda, T.; Hosoya, Y.; Tomimura, S.: Accelerated degradation of cellulose in the presence of lignin during ozone bleaching. *Tappi Int. Pulp Bleaching*

Conf. 1996, 553-558

- ¹²⁸ Zhang, Y.; Kang, G.; Ni, Y.; van Heiningen, A.R.P.: Degradation of wood polysaccharide model compounds during ozone treatment. *J. Pulp Paper Sci* **23** (1997) Nr.1, J23-J27
- ¹²⁹ Kang, G.; et al: Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone treatment. *J. Wood Chem. Technol.* **15** (1995) Nr.4, 413-430
- ¹³⁰ Griffin, R.; Ni, Y.; van Heiningen, A.R.P.: The development of delignification and lignin-cellulose selectivity during ozone bleaching. *J. Pulp Paper Sci.* **24** (1998) Nr.4, 111-115
- ¹³¹ Brage, C.; Eriksson, T.; Gierer, J.: Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps. Part I. *Holzforschung* **45** (1991) Nr.1, 23-30
- ¹³² Ni, Y.; Shen, X.; van Heiningen, A.R.P.: Studies on the reactions of phenolic and non-phenolic lignin model compounds with chlorine dioxide. *J. Wood Chem. Technol.* **14** (1994) Nr.2, 243-262
- ¹³³ Brage, C.; Eriksson, T.; Gierer, J.: Reactions of chlorine dioxide with lignins in unbleached pulps. Part II. *Holzforschung* **45** (1991) Nr.2, 147-152
- ¹³⁴ Baczyńska, K.: Die Kinetik der Chlordioxidbleiche von Sulfitzellstoffen in der letzten Bleichstufe. *Zellstoff und Papier* **20** (1971) Nr.6, 170-173
- ¹³⁵ Ni, J. Kubes, G.J.; van Heiningen, A.R.P. *J Pulp Paper Sci.* **16** (1990) Nr.1, J13
- ¹³⁶ Lachenal, D.: The bleaching issue: discussion and perspectives. International environmental symposium Eucepa Paris (1993), 35-44
- ¹³⁷ Folke, J.; Mannistö, E.: Chlorine dioxide in pulp bleaching - environmental influence on future use. International environmental symposium Eucepa Paris (1993), 217-232
- ¹³⁸ Solomon, K.; et al: A review and assessment of the ecological risks associated with the use of chlorine dioxide for the bleaching of pulp. *Pulp Paper Canada* **97** (1996) Nr.10, T345-T354
- ¹³⁹ Bright, D.A.; Solomon, K.: Verwendung von Chlordioxid zur Zellstoffbleiche: Wiederbewertung des ökologischen Risikos anhand des wissenschaftlichen Fortschritts seit 1993. *Pulp Paper Can.* **101** (2000) Nr.1, T9-T55
- ¹⁴⁰ Gellerstedt, G.; Pettersson, I.: Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching. Part 2: The bleaching of kraft pulp. *J. Wood Chem. Technol.* **2** (1982) Nr.3, 231-250

-
- ¹⁴¹ Lachenal, D.; Soria, L.; De Choudens, C.; Monzie, P.: Optimization of bleaching sequences using peroxide as first stage. Int. Tappi Pulp Bleaching Conf. (Portland) Proc. (1982) 145-151
- ¹⁴² Carter, D.; Johanson, T.; McKenzie, D.; Idner, K.: Oxygen delignification – a study of performance parameters. Tappi Pulping Conference 1996, 469-479
- ¹⁴³ Dence, C.W.; Reeve, D.W.: Pulp bleaching – principals and practice. Tappi Press 1996
- ¹⁴⁴ Nimmerfroh, N.; Süß, H.U.; Kronis, J.D.: Two-stage, high brightness bleaching of sulphite pulp. Tappi Pulping Conference 1992, 792-801
- ¹⁴⁵ Parthasarathy, V.R.; et al.: Hydrogene peroxide reinforced oxygen delignification of southern pine kraft pulp and short sequence bleaching. Tappi Journal **73** (1990) Nr.7, 177-178
- ¹⁴⁶ Schwartzkopff, U.; Kamprath, R.: Delignifizierung von Sulfitzellstoffen mit Sauerstoff/Peroxid im sauren pH-Bereich. Das Papier **40** (1996) Nr.10A, V16-V24
- ¹⁴⁷ Campbell, J.; Rolleston, L.O.: U.S. Patent Nr. 1,957,937 (1930)
- ¹⁴⁸ Brabender, G.J.; Bard, J.W.; Daily, J.M.: U.S. Patent Nr. 2,466,633 (1949)
- ¹⁴⁹ Homer, G.; Govers, T.: Ozone – based TCF and EFC bleaching: mill experience, laboratory data, and cost considerations. Tappi Pulping Conference 1994, 1051-1061
- ¹⁵⁰ Byrd, M.V.; Gratzl, J.S.; Singh, R.P.: Delignification and bleaching of chemical pulps with ozon: a literature review. Tappi Journal **75** (1992) Nr.3, 207-213
- ¹⁵¹ Liebergott, N.; van Lierop, B.; Skothos, A.: A survey of the use of ozon bleaching pulps, part 1. Tappi Journal **75** (1992) Nr.1, 145-152
- ¹⁵² Liebergott, N.; van Lierop, B.; Skothos, A.: A survey of the use of ozon bleaching pulps, part 2. Tappi Journal **75** (1992), Nr.2, 117-124
- ¹⁵³ Böttger, J.; Türkmenoglu, T.; Krause, Th.: Restlignin in ungebleichten Sulfitzellstoffen – Isolierung und Charakterisierung. Das Papier **38** (1984), Nr.10A, V1-V7.
- ¹⁵⁴ Buchert, J.; et al.: Role of surface charge and swelling on the action of xylanases on birch kraft pulp. Tappi J. **76** (1993), Nr.11, 131-135.
- ¹⁵⁵ Agarwal, S.B.; Genco, J.M.; Cole, B.J.W.; Miller, W.: Kinetics of oxygen

-
- delignification. Tappi Pulping Conference 1998, 351-364.
- ¹⁵⁶ Chirat, Ch.; Lachenal, D.: Limits of oxygen delignification. Tappi Pulping Conference 1998, 619-624.
- ¹⁵⁷ Taylor, R.C.; Süß, H.U.; Kronis, J.D.: Selection of the best available technology for TCF bleaching of sulfite pulp. Tappi Pulping Conference 1998, 851-860.
- ¹⁵⁸ Jayme, G.; Islam, A.: Über Wechselwirkungen zwischen einigen physikalischen und chemischen Kennziffern von Cellulose. Das Papier **27** (1973) Nr.10, 426-429
- ¹⁵⁹ Scallan, A.M.: The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review. Tappi Journal **66** (1983) Nr. 11, 73-75
- ¹⁶⁰ von Köppen, A.: Structural and chemical differences between sulfite and kraft pulps. Tappi Journal **47** (1964) Nr.10, 589-595.
- ¹⁶¹ Jayme, G.; Islam, A.: Über mit neuen Methoden gefundene Unterschiede in der Feinstruktur von Sulfit- und Sulfatzellstoffen. Papier **27** (1973) Nr.3, 81-84.
- ¹⁶² Krause, Th.; Weber, H.: Die Hemicellulosen in der übermolekularen Struktur von Papierfasern. Das Papier **30** (1976) Nr.10A, V10-V17.
- ¹⁶³ Krause, Th.: Untersuchungen über die Kapillarstruktur von Zellstoffen. Das Papier **25** (1971) Nr.10A, 621-627.
- ¹⁶⁴ Bouchard, J.; Doudek, M.: The effects of recycling on the chemical properties of pulps. J. Pulp Paper Sci. **20** (1994) Nr.5, J131-J136.
- ¹⁶⁵ Fengel, D.: Ultrastructural behavior of cell wall polysaccharides. Tappi Journal **53** (1979) Nr.3, 497-503
- ¹⁶⁶ Cottrall, L.G.: The influence of the hemicelluloses in wood pulp fibres on their papermaking properties. Tappi Journal **33** (1950) Nr.9, 471-480
- ¹⁶⁷ Zhang, X.; Ni, Y.; van Heiningen, A.P.R.: Kinetics of cellulose degradation during ozone bleaching. CPPA 1999, A307-A313
- ¹⁶⁸ Soteland, N.: Bleaching of chemical pulps with oxygen and ozone. Pulp Paper Mag. Can. **75** (1974) Nr.4, T153-T158
- ¹⁶⁹ Dissertation Krüger, H.; TH-Darmstadt 1963
- ¹⁷⁰ Abbot, J.; Ginting, Y.A.: Development of kinetic models for alkaline peroxide bleaching. J. Pulp Paper Sci. **18** (1992) Nr.3, J85-J92

-
- ¹⁷¹ Wright, P.J; Abbot, J.: Kinetic models for peroxide bleaching under alkaline conditions, part 1. One and two chromophore models. *J. Wood Chem. Technol.* **11** (1991) Nr.3, 349-371
- ¹⁷² Wright, P.J; Abbot, J.: Kinetic models for peroxide bleaching under alkaline conditions, part 2. Equilibrium models. *J. Wood Chem. Technol.* **12** (1992) Nr.1, 111-134
- ¹⁷³ Sun, Y., Argyropoulos, D.S.: A comparison of the reactivity and efficiency of ozone, chlorine dioxide, dimethyldioxirane and hydrogen peroxide with residual kraft lignin. *Holzforschung* **50** (1996) Nr. 2, 175-182
- ¹⁷⁴ Bangji, C.; Tschirner, U.; Ramaswamy, S.: Impact of pulp chemical composition on recycling. *Tappi Journal* **81** (1998) Nr. 12, 119-127
- ¹⁷⁵ Nimmerfroth, N.; Süß, H.U.; Kronis, J.D.: Zweistufige Bleiche von Sulfitzellstoffen zu hohen Weißgraden. *Tappi Pulping Conference 1992*, 791-801
- ¹⁷⁶ Chemisch technische Untersuchungsmethoden für die Zellstoff- und Papierindustrie, Merck, Darmstadt 1957, 104
- ¹⁷⁷ DIN 54 357: Prüfung von Cellulose: Bestimmung der Kappazahl, 08.1978
- ¹⁷⁸ Zellcheming-Merkblatt IV/39/67: Prüfung von Zellstoff: Beständigkeit von Zellstoff gegen Natronlauge (Alkalieresistenz), 1967
- ¹⁷⁹ Zellcheming-Merkblatt IV/50/69: Prüfung von Cellulose: Bestimmung der Grenzviskositätszahl [] in Eisen III-Weinsäure-Natriumkomplex, EWNNmod (NaCl), 1969
- ¹⁸⁰ Zellcheming-Merkblatt IV/33/57: Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen, 1957
- ¹⁸¹ Jayme, G.; Ghoneim, A. F.; Krüger, H.: Verbesserte Messung des Wasserrückhaltevermögens hochgemahlener Zellstoffe. *Das Papier* **12** (1958), Nr. 5/6, 90-92
- ¹⁸² Tappi Test Method T 271 om-98: Fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light, 1998
- ¹⁸³ DIN EN 25264-3: Zellstoff; Labormahlung. Teil 3: Jokro-Mühle-Verfahren, 1994
- ¹⁸⁴ Zellcheming-Merkblatt V/7/61: Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen. G. Prüfung des Entwässerungsverhaltens. I. Schopper-Riegler-Wert, °SR (Mahlgrad). II. Entwässerungsdauer mit dem Schopper-Riegler-Gerät, sec. SR.

Entwässerungsdauer mit dem Rapid-Köthen-Gerät, sec. RK, 07. 1961

- ¹⁸⁵ DIN 54358 - 01 - A: Prüfung von Zellstoff: Herstellung von Laborblättern für physikalische Prüfungen. Rapid-Köthen-Verfahren, 1981
- ¹⁸⁶ DIN 53105 - Teil 1: Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der mittleren Dicke von Einzelblättern, der Rohdichte und des spezifischen Volumens, 1977
- ¹⁸⁷ DIN 53 112 Teil 1: Prüfung von Papier und Pappe; Zugversuch an klimatisierten Proben, 1991
- ¹⁸⁸ DIN 53 115: Prüfung von Papier; Weiterreißprüfung nach Brecht-Imset, 1997
- ¹⁸⁹ Tappi Test Method T 452 om-92: Brightness of pulp, paper and paperboard (directional reflectance at 457 nm), 1992
- ¹⁹⁰ DIN 53146 - 79: Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der Opazität, 1977
- ¹⁹¹ DIN 54500: Prüfung von Papier: Bestimmung der dichtebezogenen Lichtstreu- und Lichtabsorptionskoeffizienten von Faserstoffen und Papieren, 1996
- ¹⁹² DIN 5033: Farbmessung. Teil 9: Weißstandard für Farbmessung und Photometrie, 1982